Vorlesungen über die Geschichte der Chemie

Richard Emil Meyer


Ex-libris
Charles Atwood
Kofoid

Vorlesungen

über die

Geschichte der Chemie

von

Professor Dr. Richard Meyer

> Die Wissenschaft ist nichts Abstraktes, sondern als Produkt menschlicher Arbeit auch in ihrem Werdegang eng verknüpft mit der Eigenart und dem Schicksal der Personen, die sich ihr widmen.
>
> Emil Fischer

Leipzig
Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H.
1922

Druck von Paul Dünnhaupt, Cöthen i. A.

Dem Andenken meines Bruders

Victor Meyer

Vorwort.

Die Vorlesungen über die Geschichte der Chemie, welche hiermit der jungen Generation übergeben werden, habe ich an der Technischen Hochschule zu Braunschweig vor älteren Studierenden gehalten. Sie sollten in großen Zügen ein Bild von der Entwickelung unserer Wissenschaft geben, ohne sie mit allzuvielen Einzelheiten zu belasten. Das Motto, das ich ihnen vorangestellt habe, ist einem an mich gerichteten Briefe Emil Fischers entnommen. In seinem Sinne habe ich dem Leben und Wirken hervorragender Forscher einen etwas breiteren Raum gegönnt, soweit mir die Quellen zugänglich waren und es der Raum erlaubte. Grundsätzlich habe ich biographisches Material nur von bereits Abgeschiedenen aufgenommen — mit einigen Ausnahmen, welche man wohl gutheißen wird. Mein Wunsch ist, bei den jüngeren Fachgenossen durch meine Arbeit ein wärmeres Interesse für die Geschichte unserer Wissenschaft zu erwecken.

Braunschweig, Oktober 1921.

Richard Meyer.

Inhalt

Einleitung.

Man hört oft die Meinung aussprechen, die Chemie sei eine junge Wissenschaft, unter den Naturwissenschaften eine der jüngsten; und der große Königsberger Philosoph hat ihr die Wissenschaftlichkeit überhaupt abgesprochen, weil sie nicht der mathematischen Behandlung zugänglich sei.

Mit dem Urteile Kants wollen wir uns zuerst auseinandersetzen. Es kann schon deshalb nicht begründet sein, weil dann derselbe Vorwurf alle sogenannten Geisteswissenschaften treffen würde, nicht weniger als noch heute den Hauptinhalt der biologischen Wissenschaften. Weiter aber ist klar, daß auch die „exakten Wissenschaften" nicht von Anfang an mathematisch sein können, sondern erst eine unmathematische Periode durchmachen müssen. Denn mathematische Behandlung gründet sich auf Messungen, oder gewinnt erst Bedeutung durch die Möglichkeit von Messungen; ehe man aber messen kann, muß man den Gegenstand der Messung in Händen haben.

Zur Zeit Kants befand sich die Chemie noch ganz in diesem Anfangsstadium, während die Astronomie fast ganz, die Physik zum großen Teil ihm schon entwachsen war. Endgültig ist der mathematische Zustand aber niemals und kann es nicht sein. Werden ganz neue Tatsachen aufgefunden, die zunächst keine deutlichen Beziehungen zu andern bereits bekannten erkennen lassen, so kann man nicht sogleich messend an sie herantreten, sondern es müssen erst die Erscheinungen qualitativ ermittelt und charakterisiert werden. Es beginnt also ein neues Jugendstadium, und gerade dieses ist immer durch den mächtigsten, oft stürmischen Fortschritt ausgezeichnet. Es sei hier nur an die Entdeckung der Spektralanalyse und der radioaktiven Erscheinungen erinnert.

Die Chemie also befand sich zur Zeit Kants noch im Zustande unmathematischer Kindheit. Aber sie strebte mächtig empor, wie ein junger Riese, der sich seiner Kraft bewußt wird. Im letzten

Viertel des 18. Jahrhunderts — noch vor dem Erscheinen von Kants Kritik der reinen Vernunft — führte Lavoisier die Wage ein als wichtigstes Hilfsmittel chemischer Forschung;[1]) und zu Anfang des 19. Jahrhunderts entwickelte Dalton seine Atomtheorie und stellte das Gesetz der multiplen Proportionen auf. — Wie dann weiter auf Grund qualitativer und quantitativer Forschungen das heutige Lehrgebäude der Chemie errichtet wurde, das näher zu betrachten soll gerade der Inhalt dieser Vorlesungen sein. Es sei aber schon hier daran erinnert, wie die neuere Entwickelung der physikalischen Chemie eine ganz und gar mathematische geworden ist, der auch der Kritiker der reinen Vernunft gewiß Gerechtigkeit nicht versagen würde.

Wir haben damit schon die Frage nach der Jugendlichkeit der Chemie berührt; sie ist aber damit noch nicht erledigt. Man könnte höchstens sagen: die Chemie ist eine junge Wissenschaft im Sinne Kants. Aber wie steht es, abgesehen von diesem Standpunkt, mit ihrem Alter?

Die ersten Spuren chemischer Kenntnisse verlieren sich in die älteste vorgeschichtliche Zeit. Wir wissen, daß diese in eine Steinzeit, eine Bronze- und eine Eisenzeit gegliedert wird. In der ältesten Epoche, der Steinzeit, waren die Metalle dem Menschen noch unbekannt. Er stellte sich seine Waffen und friedlichen Gerätschaften aus Feuerstein und ähnlichen mineralischen Stoffen, aus Tierknochen und dergl. her. In den folgenden Perioden hatte er gelernt, Metalle und Metall-Legierungen zu gewinnen und zu verarbeiten. Diese metallischen Stoffe aber fand er nur ausnahmsweise gediegen in der Natur vor, meist in Gestalt chemischer Verbindungen, der Erze, aus denen sie durch chemische Prozesse abgeschieden werden mußten. Solche chemische Vorgänge also wußte der Mensch der Bronze- und Eisenzeit herbeizuführen und sie seinen Zwecken dienstbar zu machen. — Ebenso war es mit dem Ton der irdenen Gefäße, die bei Eröffnung der Urnengräber in großer Menge gefunden werden, und deren Herstellung das Brennen des Tons erforderte, welches gleichfalls ein chemischer Vorgang ist.

Die Urgeschichte der Menschheit zeigt uns dann weitere Fortschritte in dieser Richtung. Das Brennen des Kalks und seine Er-

[1]) Die erste Mitteilung seiner darauf bezüglichen Versuche machte er am 1. November 1772; die Kritik der reinen Vernunft erschien 1781.

härtung im Mörtel, das Backen des Brotes, die Gewinnung des Weins und sein Übergang in Essig sind Vorgänge, deren Kenntnis sich zum größten Teil in die sagenhafte Vorzeit verliert.

Reiche Kenntnisse solcher Art besaßen die alten Ägypter. Beim Öffnen ihrer Königsgräber fand man Gewebe, deren Untersuchung ergab, daß sie mit Indigo und Krapp durch chemische Prozesse gefärbt waren, die im Prinzip sich völlig mit denen decken, welche noch heute beim Färben mit diesen wichtigen Farbstoffen befolgt werden. Und im „Papyrus Ebers", dessen 20 m lange und 30 cm hohe Rolle in der Leipziger Universitätsbibliothek aufbewahrt wird, und der im 16. Jahrhundert vor Chr. niedergeschrieben wurde, besitzen wir wohl das älteste naturwissenschaftliche Werk. Es ist hauptsächlich medizinischen Inhaltes, enthält aber auch vielfach chemische Mitteilungen. Sie sind indessen z. T. wenig deutlich, so daß man über ihren Sinn oft zweifelhaft sein kann.

Die von den Ägyptern erworbenen Fertigkeiten sind dann auf andere Kulturvölker übergegangen, wie die Israeliten, die Phönizier — schließlich auch auf die Griechen und Römer.

Freilich kann man hier nicht von wissenschaftlicher Erkenntnis in unserem Sinne sprechen. Gewiß gründete sich die Erwerbung solcher Errungenschaften auf gute und sorgfältige Beobachtung; aber man fragte nicht nach ihren Ursachen — es war keine Wissenschaft, sondern Kunst — oder sagen wir lieber Gewerbe.

Sehr merkwürdig ist, daß die Griechen, das geistig hoch begabteste Volk des Altertums, in dieser Richtung so gut wie gar keine Fortschritte machten. Die Ursachen hierfür sind zweierlei Art: einmal ihre eigentümliche Geistesanlage, und dann ihre sozialen Anschauungen und Zustände.

Die Geistesart der Griechen war wesentlich spekulativ. Ihre Philosophie ging von gewissen Vorstellungen über das Wesen der Dinge aus und suchte aus diesen die Eigenschaften der Körper zu erklären. So betrachtete Thales, der als Begründer der griechischen Philosophie gilt, das Wasser als den Urgrund aller Dinge. Bekannt sind ja die vier Elemente des Aristoteles, deren Mischung die verschiedenen Eigenschaften der Körper bedingen sollte; wir werden uns mit ihnen noch zu beschäftigen haben.

Die Griechen waren auch vorzügliche Beobachter. Wie hätten sie sonst ihre herrlichen, der Natur abgelauschten Bildwerke schaffen können. Aber zum Versuch, d. h. zur willkürlichen Herbei-

führung von Vorgängen unter bekannten Bedingungen und der Beobachtung ihrer Abhängigkeit von diesen haben sie sich nicht aufgeschwungen; wenigstens nur in ganz vereinzelten Fällen. Solch ein Experimentator war A r c h i m e d e s von Syrakus (287—212 v. Chr.), der genialste Mathematiker des Altertums und der erste wirkliche Physiker im modernen Sinne.[2]) — Zu nennen wäre auch noch der Alexandriner H e r o n (um 200 v. Chr.), nach dem der von ihm erfundene Heronsbrunnen den Namen erhalten hat. — Von D e m o k r i t o s (5. Jahrhundert v. Chr.) wird berichtet, daß er sein Leben mit Experimenten verbrachte, aber etwas Näheres über seine Versuche und deren Ergebnisse ist nicht bekannt geworden.

Chemische Beobachtungen wurden von den alten Kulturvölkern wohl fast ausschließlich in Ausübung ihrer gewerblichen Tätigkeit gemacht. Solche aber war dem vornehmen Griechen völlig fremd, ja sie galt als des freien Mannes unwürdig und wurde den Sklaven oder den niederen Volkschichten überlassen. Kriegsdienst und Staatskunst, Philosophie und freie Künste allein ziemten dem Vollbürger — so kam dieser kaum in die Lage, chemische Beobachtungen zu machen, oder gar Versuche anzustellen.

Die Römer, die in Wissenschaft und Kunst ganz die gelehrigen Schüler der Griechen waren, und auf diesen Gebieten fast jeder Originalität entbehrten, folgten hier ganz ihrem höher begabten Vorbilde.

Noch in anderer Richtung betätigte sich der spekulative Geist der Griechen. Der Philosoph L e u k i p p o s (5. Jahrhundert v. Chr.) nahm in allen Körpern sehr kleine und auch in ihrem Wesen verschiedenartige Teilchen an; sein Zeitgenosse D e m o k r i t entschiedenartige

---

[2]) A r c h i m e d e s hat die mathematische Grundlage für die Statik der festen und flüssigen Körper geschaffen; er stellte das Gesetz vom Gleichgewicht am Hebel auf und ermittelte mit dessen Hilfe die Schwerpunkte ebener Flächen. Das Gesetz des hydrostatischen Auftriebs führt ja noch heute den Namen „Archimedisches Prinzip“. Veranlassung zu dieser wichtigen Entdeckung war, nach V i t r u v s Erzählung, ein ihm vom König H i e r o von Syrakus erteilter Auftrag, zu ermitteln, ob eine, angeblich aus reinem Golde gefertigte Krone einen Zusatz von Silber erhalten hatte. Er beantwortete die Frage durch Bestimmung des spezifischen Gewichts. Bei dieser Gelegenheit soll er das bekannte „Heureka“ — gefunden! — ausgerufen haben. — Bekannt ist auch sein Ausspruch: „Gib mir einen festen Standpunkt, und ich bewege die Erde.“ — Auch die Erfindung des Flaschenzugs, des Brennspiegels, der Archimedischen Schraube u. a. rührt von ihm her.

wickelte ähnliche Ideen, die dann später von Epikur (345—274 v. Chr.) weiter ausgebildet wurden. Von ihm rührt die Bezeichnung Atome, d. h. Unteilbare, für diese kleinsten Teilchen her. Es wäre aber ein Irrtum, die genannten Philosophen als Urheber der Atomtheorie im Sinne der wissenschaftlichen Chemie zu betrachten. Denn ihre Ansichten gründeten sich nicht auf Tatsachen, vor allem nicht auf Messungen oder Wägungen, sie entbehrten jeder klaren und greifbaren Gestalt, und haben daher auch keinerlei Einfluß auf die Errichtung des chemischen Lehrgebäudes ausgeübt.

So sah es mit chemischen Kenntnissen und Anschauungen im Altertum aus. — Im frühen Mittelalter zeigt sich eine ganz neue Richtung: es beginnt das Zeitalter der Alchemie, dessen Ideen das ganze Mitteltalter beherrschten und noch bis weit in die neue Zeit zahlreiche Anhänger hatten.

Der Grundgedanke der Alchemie war bekanntlich der Glaube an die Möglichkeit der Metallverwandlung, vor allem die Umwandlung unedler Metalle in Silber, und schließlich in Gold. Ein rätselhafter Stoff, der „Stein der Weisen", sollte, selbst in kleinster Menge angewandt, diese Umwandlung bewirken; zugleich schrieb man ihm die Fähigkeit zu, alle Krankheiten zu heilen, das Leben zu verlängern und seinem Besitzer jede Art von irdischer Glückseligkeit zu verschaffen.

Mehr als ein Jahrtausend lang haben sich zahlreiche Männer — „Adepten" — in rastlosester Arbeit um die Lösung dieses Problems bemüht. Man hat die Alchemisten oft des Betruges beschuldigt, oder sie wenigstens für betrogene Betrüger erklärt, und zweifellos ist dieser Vorwurf in zahlreichen Fällen begründet. Aber es waren unter ihnen zu allen Zeiten ernste Forscher, wirkliche Experimentatoren, die eine überwältigende Menge guter Beobachtungen und wahrer chemischer Entdeckungen gemacht, und dadurch die Grundlage für die Entwickelung der Alchemie zu der echten chemischen Wissenschaft geschaffen haben.

Freilich, die Aufgabe wahrer Wissenschaft ist stets nur die eine: Erforschung der Wahrheit. Die Alchemisten aber suchten nicht diese, sondern irdische Glückseligkeit, und insofern kann man im strengen Sinne von der Chemie als Wissenschaft im Zeitalter der Alchemie noch nicht sprechen. — Dabei bleibt es auch in der späteren Phase dieses Zeitalters, welche als das iatrochemische bezeichnet wird (aus dem griechischen ἰατρός, Arzt), und dessen erster

genialer Vertreter der bekannte Paracelsus war. In dieser Epoche richtete sich der Forschergeist auf die Heilung der Krankheiten; und da man für diesen Zweck suchen mußte, sich einen Einblick in die Bedingungen des gesunden und kranken Zustandes zu verschaffen, so ist hier der Geist wahrer Wissenschaft, wenigstens in seinen Zielen, vielleicht zuerst zu erkennen. Indessen waren die leitenden Gedanken doch zu phantastisch und entbehrten zu sehr der tatsächlichen Begründung, als daß man die Arbeiten der Iatrochemiker als nüchterne Forschung charakterisieren könnte. Um die Mehrung des Bestandes an tatsächlichen Kenntnissen, insbesondere um die Kenntnis metallischer Verbindungen, die sie als Arzneimittel verwendeten, haben sie sich aber große Verdienste erworben.

So ging es bis in die zweite Hälfte des 17. Jahrhunderts. Um diese Zeit entwickelte Becher die Lehre vom Phlogiston, welche dann von Stahl weiter ausgebildet wurde. Sie war ein erster Versuch, die Verbrennungserscheinungen im weiteren Sinne des Wortes zu erklären und unter einen gemeinsamen Gesichtspunkt zu bringen. Wenn man noch jetzt geneigt ist, die Phlogiston-Theorie zu belächeln, so ist das ebenso unberechtigt, wie die Geringschätzung der Alchemie. Vielmehr verdient jene Lehre als erste den Namen einer Theorie im heutigen Sinne. Man geht kaum zu weit, wenn man den wissenschaftlichen Charakter der Chemie von der Aufstellung der Phlogiston-Theorie datiert. Umsomehr ist das berechtigt, als in dem Zeitabschnitt, in welchem diese Theorie entwickelt wurde, die Chemie sich von den Zielen der Alchemie und der Iatrochemie befreite. Ihr Zweck ist von nun an nicht mehr Gold zu machen oder Krankheiten zu heilen, sondern Einblick in das Wesen chemischer Vorgänge zu gewinnen, und damit ist die Chemie erst zu einer wahren Naturwissenschaft geworden.

Die Herrschaft der phlogistischen Lehre währte fast genau ein Jahrhundert. Im Jahre 1774 hatten Scheele und Priestley fast gleichzeitig den Sauerstoff entdeckt. Beide waren große Experimentatoren, aber theoretische Schlüsse haben sie aus ihrer Entdeckung nicht gezogen. Das war dem Genius Lavoisiers vorbehalten, der die Schwächen der Becher-Stahlschen Lehre erkannte und sie durch diejenige Auffassung der Verbrennungs-Erscheinungen ersetzte, die wir noch heute als richtig anerkennen. Wie fest aber die von ihm bekämpften und schließlich

überwundenen Anschauungen im Fleisch und Blute der Chemiker saßen, beweist die Tatsache, daß Scheele und Priestley, deren Entdeckung der Hebel wurde, mit dem Lavoisier die Phlogiston-Theorie aus den Angeln hob, bis ans Ende ihres Lebens an dieser Lehre festgehalten haben.

Literatur.

Hermann Kopp, Geschichte der Chemie, 4 Bände, Braunschweig 1843 bis 1847.

Derselbe, Beiträge zur Geschichte der Chemie, 1.—3. Stück, Braunschweig 1869—1875.

Derselbe, Die Entwickelung der Chemie in der neueren Zeit, München 1873.

Edm. v. Lippmann, Entstehung und Ausbreitung der Alchemie, Berlin 1919.

Ernst v. Meyer, Geschichte der Chemie von den ältesten Zeiten bis zur Gegenwart, IV. Auflage, Leipzig 1914.

A. Ladenburg, Vorträge über die Entwickelungsgeschichte der Chemie in den letzten hundert Jahren, Braunschweig 1869.

Edv. Hjelt, Geschichte der organischen Chemie von ältester Zeit bis zur Gegenwart, Braunschweig 1916.

C. Graebe, Geschichte der organischen Chemie, erster Band, Berlin 1920.

Wilh. Ostwald, Der Werdegang einer Wissenschaft. II. Auflage, Leipzig 1908.

H. Diels, Antike Technik, Leipzig und Berlin 1914.

Edm. v. Lippmann, Abhandlungen und Vorträge zur Geschichte der Naturwissenschaften, 2 Bände, Leipzig 1906—1913.

Mitteilungen zur Geschichte der Medizin und der Naturwissenschaften, Leipzig.

Archiv für die Geschichte der Naturwissenschaften, Leipzig.

Monographien aus der Geschichte der Chemie, herausgegeben von G. W. A. Kahlbaum, Leipzig.

Aelteste Zeit bis zum Auftreten der Alchemie im 4. Jahrhundert nach Christus.

Über die frühesten chemischen Kenntnisse der alten Kulturvölker ist das Wichtigste schon gesagt. Hinzugefügt kann noch werden, daß nach dem Zeugnis der Bibel die Israeliten von Metallen, außer Gold und Silber noch Kupfer, Zinn, Blei und Eisen kannten. — Bei den ältesten Griechen war die Metallgewinnung noch weniger entwickelt: zu den Zeiten Homers, etwa 1000 vor Chr. standen sie noch auf der Grenze der Bronze- und Eisenzeit; denn bei ihm wird das Eisen als besonders wertvoll geschildert, und zu schneidenden Werkzeugen, vor allem Waffen, wurden hauptsächlich Legierungen der leichter aus ihren Erzen reduzierbaren Metalle Kupfer und Zinn verarbeitet: „Erz".

Ein Sammelwerk, welches die gesamten chemisch-technischen Kenntnisse im 2. Jahrhundert vor Chr. umfaßt, ist um diese Zeit in Ägypten entstanden und wurde fälschlich dem Philosophen Demokritos zugeschrieben. Neben der Beschreibung technisch ausführbarer Prozesse enthält es einen Wust mystischer und unverständlicher Auslassungen. — Von Wert für die Geschichte der Technik im Altertum sind ferner zwei Werke aus dem 3. Jahrhundert nach Chr., welche bei der Eröffnung eines ägyptischen Grabes in Theben zu Tage gefördert wurden, und die unter dem Namen des leydener und des stockholmer Papyrus bekannt sind. In ihnen finden sich eingehende Mitteilungen über die Metalle, ihre Gewinnung und Verfälschung, über Perlen und Edelsteine, über Purpurfärberei usw.

Über die Kenntnisse der Römer sind wir hauptsächlich durch die Werke des Dioskorides und Plinius des Älteren unterrichtet (beide im 1. Jahrhundert nach Christus). Die 37 Bücher umfassende Historia naturalis des letzteren ist zwar in der Hauptsache bloße Kompilation, darum aber nicht weniger eines der schätzbarsten Zeugnisse über naturwissenschaftliche Kenntnisse und technische Fertigkeiten des Altertums.

Die beiden Schriftsteller erwähnen, außer den bereits aufgezählten Metallen, noch das Quecksilber, welches übrigens schon zu Aristoteles' Zeit bekannt war. Die Römer unterschieden Zinn und Blei als plumbum candidum und plumbum nigrum. Auch war ihnen das Löten der Metalle geläufig.

Die Kunst der Herstellung des Glases und seiner Verarbeitung zu gläsernen Gefäßen hat ihren Ursprung in China und Ägypten. Von da gelangte sie zu den Phöniziern und anderen Völkern des Morgenlandes; zu den Griechen erst im 5. Jahrhundert vor Christus. — Die Ägypter verstanden auch, Glas zu färben und Tongefäße mit bunten Emaillen zu verzieren.

Erwähnt wird von Plinus ferner die Seife; sie scheint aber hauptsächlich als haarverschönerndes Mittel benutzt worden zu sein. Die Unterscheidung von harter und weicher Seife deutet darauf hin, daß schon damals Kali- und Natronseifen bereitet wurden. Zur Herstellung der ersteren wurde Holzasche mit Wasser ausgelaugt und durch Kalk „verstärkt"; für letztere natürliche Soda benutzt. — Die Bereitung von Bleipflastern aus Bleiglätte und Öl wurde zur Zeit des Dioskorides viel betrieben.

Von Säuren kannten die Alten nur die Essigsäure als rohen Weinessig; ihre Gegenwart wurde in allen sauren Pflanzensäften angenommen.

Eine Schwierigkeit für das Studium dieser Dinge liegt darin, daß vielfach die Beschreibungen der Alten nicht genau genug sind, um einen von ihnen bezeichneten Stoff sicher als das zu erkennen, was bei seiner Nennung gemeint war. Auch haben manche Bezeichnungen mit der Zeit ihre Bedeutung gewechselt. So wird im Alten Testament eine Substanz unter dem Namen „neter" erwähnt, welche zum Reinigen benutzt wurde, und jedenfalls nichts anderes war als Soda. Daraus wurde dann später unser Natron. Salomo sagt davon, daß es mit Essig aufbraust. Derselbe Stoff wurde von griechischen und lateinischen Schriftstellern als „nitrum" beschrieben. Dieser Name bezeichnet ja seit langer Zeit den Salpeter, und frühere Ausleger des Plinius waren auch der Ansicht, daß dieser darunter verstanden wurde; die Abweichungen in den Eigenschaften beider Körper meinten sie dadurch erklären zu können, daß der Salpeter der Alten besser gewesen sei als der spätere. — Daß Soda und Potasche damals nicht scharf unterschieden wurden, ist nicht zu verwundern.

So viel von den tatsächlichen Kenntnissen der Alten. In theoretischer Hinsicht muß uns noch die Lehre von den Elementen, wie sie damals aufgefaßt wurde, etwas näher beschäftigen. Die vier Elemente Feuer, Wasser, Luft und Erde wurden wohl zuerst von Empedokles (um 440 vor Chr.) als Grundlage der Welt betrachtet. Von Aristoteles aus Stagira (384—322 v. Chr.) wurde diese Anschauung dann weiter entwickelt und verbreitet, so daß sie nicht nur im Altertum, sondern auch während des ganzen Mittelalters die herrschende blieb. Von unserem heutigen Elementar-Begriffe waren aber die Elemente des Aristoteles im Prinzipe grundverschieden. Sie galten nicht etwa als die stofflichen Bestandteile der Naturkörper, sondern nur als Träger ihrer Eigenschaften. Die Materie selbst galt als eigenschaftslos und gewann ihre besondere Beschaffenheit erst durch den Zutritt jener verschiedenen Qualitäten. Als solche wurden zunächst die vier dem Tastsinn zugänglichen angenommen: kalt, warm, feucht und trocken. In jedem der vier Elemente sollten zwei dieser Eigenschaften vereinigt sein. Da aber die entgegengesetzten kalt und warm, feucht und trocken einander ausschließen, so blieben nur die vier möglichen Kombinationen

kalt und feucht — Wasser,
kalt und trocken — Erde,
warm und feucht — Luft,
warm und trocken — Feuer.

Aber Aristoteles nahm noch ein fünftes Element von mehr geistiger Beschaffenheit, einen „Äther" an, welcher als quinta essentia — Quintessenz — im Mittelalter eine große Rolle spielte.

Im übrigen war Aristoteles zwar überzeugt, daß unsere Kenntnis der Dinge auf sinnlicher Wahrnehmung, also Erfahrung beruht; zugleich aber vertrat er die Ansicht, daß man bei der Erforschung der Natur vom Allgemeinen auf das Besondere übergehen, d. h. deduktiv verfahren müsse; der mühsamere aber sicherere Weg der Induktion wurde dagegen von den Alten kaum betreten. Wie es aber bei Aristoteles mit der Beobachtung stand, das zeigt seine, angeblich auf genaue Versuche gestützte, Angabe, ein Gefäß nehme mit Asche gefüllt ebensoviel Wasser auf wie leer. Andererseits erwähnt er freilich, daß die beim Verkochen des Meerwassers entweichenden Dämpfe, sobald sie sich niederschlagen, nicht wieder Meerwasser ergeben, sondern süßes Wasser. Wenn

er aber dann weiter behauptet, daß Meerwasser, durch ein wächsernes Gefäß filtriert (!), seinen Salzgehalt verliert, so zeigt das wieder einen bei solchem Geistesheroen fast unbegreiflichen Mangel an wirklichem naturwissenschaftlichem Verständnis.[3])

Daß die Ansichten der griechischen Philosophen über die atomistische Beschaffenheit der Körperwelt mit der Atomistik der wissenschaftlichen Chemie nichts gemein haben, wurde bereits hervorgehoben.

Schließlich noch ein Wort über die Medizin im Altertum. Schon dem Kentauren Cheiron, dem Lehrer des Achilleus, wurde die Ausübung der Heilkunde zugeschrieben, und die griechische Mythologie weist im Asklepios — dem Aesculap der Römer — sogar einen Gott der Medizin auf. Bei den alten Ägyptern lag die Ausübung der ärztlichen Kunst in der Hand der Priester.

Von ausgezeichneten Ärzten der Griechen sind zu nennen: Hippokrates (5. Jahrhundert vor Chr.) und Claudius Galenus (2. Jahrhundert nach Chr.). Ihre Arzneimittel beschränkten sich fast ganz auf Pflanzensäfte, ohne jede chemische Zubereitung; wie man denn auch heute noch derartige Mittel — Abkochungen, Extrakte u. dergl. — als Galenische Präparate bezeichnet. — In theoretischer Hinsicht stützte sich Galenus auf die Aristotelische Lehre von den vier Elementen. Nach ihm wird Gesundheit und Krankheit durch die Mischung der Elemente im Körper bestimmt. Ist sie abnorm, ist der Körper zu stark erhitzt, erkältet, zu feucht oder zu trocken, so muß dieser Zustand durch Arzneimittel von entgegengesetzter Wirkung bekämpft werden.

Ursprung des Namens Chemie.

Wie Herm. Kopp betont, waren die chemischen Tatsachen vor dem 4. Jahrhundert nach Chr. in keiner Weise zu einem Ganzen zusammengefaßt, es konnte daher auch kein gemeinsamer Name

[3]) Nach einer Untersuchung Edm. v. Lippmanns (Chem. Ztg., **1911**, 629, 1189; Abhdlg. und Vorträge, II, 157, 162) ist Aristoteles hier einer ganz groben Täuschung verfallen. Der Versuch, auf den er sich beruft, und der gar nicht von ihm selbst angestellt wurde, bezieht sich nicht auf ein Wachs-, sondern auf ein Tongefäß: aber auch so stimmt er nicht.

für ihre Kenntnis existieren. Mit dem 4. Jahrhundert läßt das Bestreben, Gold und Silber zu machen, die verschiedenen Tatsachen zu einem Ganzen vereinigen, und nun findet sich sogleich auch der Name Chemie.

Die Ansichten über die Bedeutung und den Ursprung dieses Wortes waren von jeher sehr geteilt, was noch besonders durch den Umstand begünstigt wurde, daß in früherer Zeit zwei verschiedene Schreibweisen im Gebrauch waren: Chemie und Chymie. Kopp erklärt Chemie für die ältere von beiden. Den Ursprung dieser Bezeichnung führt er darauf zurück, daß die Bestrebungen der Metallveredelung von Ägypten ausgingen, dieses Land aber früher χημία, Chemia hieß. Danach war also Chemie nichts anderes als die ägyptische Kunst. — Der Name Chemia für Ägypten hängt aber mit der schwarzen Farbe zusammen, welche das Land durch die Überschwemmungen des Nil erhielt, denn schwarz heißt auf ägyptisch chemie. Daher denn auch die im Mittelalter gebräuchliche Bezeichnung der Chemie als „schwarze Kunst".

Das Wort Chymie leitete man von χυμός, Chymos, Saft, Flüssigkeit ab, es sollte die Chemie als die Kunst charakterisieren, mit Auflösungen, oder überhaupt mit Flüssigkeiten zu arbeiten. Kopp ist aber der Ansicht, daß die Schreibweise Chymie irrtümlich war. und wesentlich dadurch entstanden sei, daß die späteren Griechen das η in χημία ungefähr wie ι aussprachen[3a]). Neuerdings ist Herm. Diels wieder für die ursprüngliche Form Chymeia eingetreten, die er von χύμα, Metallguß ableitet.[4]) — Übrigens wurden von den Griechen auch andere Ausdrücke für Chemie gebraucht, wie ἅγια τέχνη, heilige Kunst, χρυσοποιΐα, Goldmacherkunst.

Das Wort Alchemie ist nichts anderes als Chemie, dem die Araber ihren Artikel al vorgesetzt haben. Wir finden ihn noch heute auch in den Worten Alkali und Alkohol.[5])

[3a]) Vergl. aber Edm. v. Lippmann, Chem.-Ztg. **1906**. Nr. 29; **1921**. Nr 100.

[4]) Antike Technik, Leipzig und Berlin 1914, S. 110.

[5]) Der Name Alkohol bedeutete aber bei den Arabern nicht unsern Weingeist, sondern eine sehr fein gepulverte, oder überhaupt sehr fein zerteilte Substanz. Der Alkohol selbst war den arabischen Alchemisten unbekannt; er scheint erst im 12. Jahrhundert als Destillat des Weins entdeckt worden zu sein.

Das Zeitalter der Alchemie, von der Mitte des 4. bis zum ersten Viertel des 16. Jahrhunderts.

Die ersten Zeugnisse alchemistischer Bestrebungen weisen auf Ägypten, wo in der Alexandrinischen Schule vom 3. Jahrhundert vor Chr. ab sich ein reiches wissenschaftliches Leben entwickelt hatte. Aber die Grundideen für den Gedanken der Metallverwandlung sind griechischen Ursprunges, sie wurzeln in der Aristotelischen Elementen-Lehre. Wenn die Eigenschaften der Stoffe durch die Mischung der elementaren Qualitäten bedingt waren, so mußten sie sich ändern, wenn dieses Mischungsverhältnis verändert wird. Nach dieser Auffassung also bestanden die unedlen Metalle aus derselben Urmaterie wie die edlen und sollten durch bloße Änderung ihrer Eigenschaften in diese umzuwandeln sein.

Derartige Wandlungen nun hatte man gerade an den Metallen zu beobachten Gelegenheit. Manche metallische Mineralien haben äußerlich so sehr die Eigenschaften der Metalle, daß sie damals notwendig für wirkliche Metalle gehalten werden mußten. Ein Beispiel dafür bietet der Bleiglanz. Während dieser dem gediegenen Blei in Farbe und Metallglanz außerordentlich ähnlich, aber infolge seiner Sprödigkeit direkter Verwendung nicht zugänglich ist, geht er durch Entfernung von Schwefel in das biegsame, dehnbare und deshalb wertvolle Blei über. Hier konnte man von einer wirklichen Veredelung sprechen. Da mußte sich geradezu die Meinung aufdrängen, daß durch eine weitergehende Entschwefelung eine noch vollkommenere Veredelung zu erzielen sein würde. In der Tat erhielt man aus Blei durch Verarbeitung im Feuer eine kleine Menge Silber. Daß dieses im Bleiglanz bereits enthalten war, ahnte man nicht, man glaubte, daß es durch Umwandlung aus dem Blei entstanden sei, und hoffte, durch Verbesserung der Arbeitsweise eine vollständigere Wandlung, zuerst in Silber, und schließlich in Gold zu ermöglichen. — Wahrscheinlich hatte man auch die Abscheidung von Kupfer aus Grubenwässern bei der Berührung mit eisernen Gerätschaften beobachtet, und daraus auf eine „Transmutation" von Eisen

in Kupfer — also auf eine Veredelung — geschlossen. — Für die Erzeugung von Silber und Gold aus Kupfer schien die Überführung des letzteren in weiße oder gelbe Legierungen mittels Arsenik oder Galmei zu sprechen — eine Scheinverwandlung, die auch oft genug in betrügerischer Absicht herbeigeführt wurde.

Im übrigen war bei den Alchemisten auch die Ansicht verbreitet, daß ein kleines Stück edles Metall bei richtiger Behandlung sich beliebig vermehrt, ungefähr wie ein in die Erde gelegtes Korn hundertfältige Frucht bringt.[6]) So glaubte man auch an das Wachsen des Erzes in der Erde; lautet doch noch heute der Segensspruch des Harzer Bergmanns: „Es grüne die Tanne, es wachse das Erz, Gott schenke uns allen ein fröhliches Herz!"

Wenn nun aber der Gedanke der Metallverwandlung auch aus der Lehre des Aristoteles hervorgegangen war, so erwies sich diese schließlich doch nicht geeignet, die inzwischen gemachten chemischen Erfahrungen unter einem gemeinsamen Gesichtspunkte zusammenzufassen. Die Araber setzten an die Stelle der vier Aristotelischen Elemente andere Typen. Als Vertreter des metallischen Zustandes betrachteten sie das Quecksilber; die Verbrennlichkeit sollte durch einen Gehalt an Schwefel bedingt sein; die Erde behielt ihre elementare Stellung als Typus der nichtmetallischen Mineralien, und die Löslichkeit in Wasser, sowie die Wirkung auf den Geschmack wurde einem Gehalt an Salz zugeschrieben. Stets aber wurde auch hier betont, daß diese Elemente mit den wirklichen Stoffen gleichen Namens keineswegs identisch seien, daß der „philosophische Schwefel" und das „philosophische Quecksilber" nicht mit gewöhnlichem Schwefel und Quecksilber verwechselt werden dürfen.

Die ursprüngliche innere Anknüpfung an die Ideen der griechischen Philosophie kam aber den Alchemisten kaum zum Bewußtsein. Vielmehr glaubten sie den Ursprung ihrer Lehre in die älteste Vorzeit verlegen zu müssen. Sie wurde auf ein fabelhaftes Wesen zurückgeführt, das bei den Griechen unter dem Namen Hermes Trismegistos, der dreimal Größte, bekannt war. Von ihm sollten Bücher über die heilige Kunst verfaßt worden sein, ja er galt überhaupt als Urheber aller Künste und Wissenschaften. Der Neuplatoniker Jamblichos berichtet von ihm, er habe 20000

[6]) Herm. Diels, Antike Technik, Leipzig und Berlin 1914, S. 121.

Bände über die allgemeinen Prinzipien geschrieben, und von anderer Seite wird die Zahl der von ihm verfaßten Bände auf 36 525 angegeben! Nach ihm wurde die Alchemie auch als hermetische Kunst bezeichnet, und noch jetzt erinnert der Ausdruck hermetischer Verschluß an seinen Namen. — Über die Persönlichkeit des Hermes Trismegistos läßt sich bestimmtes nicht feststellen. Die größte Wahrscheinlichkeit hat wohl die Annahme, daß er mit einem altägyptischen Gotte Thot oder Theut übereinstimmt, welchen die Griechen dann mit ihrem Hermes identifizierten.

Aus den ersten Jahrhunderten unserer Zeitrechnung haben wir nur sehr unvollkommene Nachrichten über chemische und alchemistische Bestrebungen. Gewiß ist nur, daß solche von alexandrinischen Gelehrten eifrig betrieben wurden. Sie kannten die Destillation, welche freilich infolge des Mangels an Kühlvorrichtungen noch unvollkommen war. Als eine der größten Autoritäten dieser Zeit galt den damaligen und den späteren Alchemisten Zosimos von Panopolis (3. Jahrhundert nach Chr.).

Im Jahre 389 nach Chr. wurde durch die Unduldsamkeit der christlichen Patriarchen die alexandrinische Bibliothek verbrannt, und die Eroberung und Zerstörung Alexandriens durch die Araber im Jahre 642 vernichtete vollends die alte ägyptische Kultur. Immerhin erlosch die Pflege der Wissenschaft in Ägypten auch damals nicht ganz. Die Araber traten auch in dieser Hinsicht die Erbschaft der Ägypter an, und von der Mitte des 8. Jahrhunderts ab erfreuten sich die Wissenschaften in den von ihnen in Besitz genommenen Ländern sorgfältiger Pflege. In Bagdad wurde eine Akademie errichtet, in welcher besonders die medizinischen Studien blühten, was auch der Verbreitung chemischer Kenntnisse zum Zwecke der Arzneibereitung förderlich war. Mit der Gründung eines selbständigen Kalifates in Cordova (755 nach Chr.) wurde das arabische Spanien ein Hauptsitz der Gelehrsamkeit, und von da verbreiteten sich die Wissenschaften auf das nordwestliche Europa. Hier fand denn auch die Chemie eifrige Pflege.

Das Studium der alchemistischen Schriften bietet aber bedeutende Schwierigkeiten. Einmal wegen ihrer oft verworrenen und absichtlich geheimnisvollen Sprache; dann aber weil viele dieser Schriften unecht sind, oft von ganz anderen als den ihnen zugeschriebenen, meist unbekannten Verfassern herrühren, und auch

einer andern, gewöhnlich viel späteren Zeit angehören. Die Ursache solcher Verschleierungen lag wohl oft in den Verfolgungen, denen die Alchemisten ausgesetzt waren, weil man sie des Betruges, oder gar des Bundes mit dem Teufel beschuldigte. Vielfach haben sich Alchemisten an den Höfen der Fürsten aufgehalten, die sie besoldeten, um durch sie reiche Schätze zu gewinnen. Meist aber wurden sie schließlich als Betrüger entlarvt und mit Schimpf und Schande fortgejagt oder noch härter bestraft.[7])

Als Berühmtheit ersten Ranges galt lange ein arabischer Alchemist Dschafar, im Abendlande Geber genannt. Über sein Leben ist nichts Sicheres bekannt; man setzte es früher in das 8. Jahrhundert nach Chr., er scheint aber später, im 9. oder 10. Jahrhundert gelebt zu haben. Von zahlreichen ihm zugeschriebenen Schriften, welche eine Fülle chemischer Beobachtungen enthalten, ergab jedoch die neueste Forschung, daß sie gar nicht von ihm herrühren und einer viel späteren Zeit angehören; die älteste derselben ist nicht vor dem 14. Jahrhundert verfaßt. Danach erscheint der berühmte Geber nahezu als eine mythische Persönlichkeit, und Edm. v. Lippmann spricht von dem Verfasser der früher unter seinem Namen gehenden, in lateinischer Sprache verfaßten Schriften als einem Pseudo-Geber. Vielleicht stammen sie auch nicht von einem, sondern von mehreren Verfassern.

Von hervorragender Bedeutung für die Geschichte der Chemie im 9. und 10. Jahrhundert ist dagegen das „Buch der pharmakologischen Grundsätze“, das von dem nordpersischen Arzte Abu Mansur um 950 niedergeschrieben wurde und die älteste persische Pharmakopoe darstellt. — Auch der berühmte arabische Arzt Ibn Sina, genannt Avicenna (980—1037), erwähnt in seinen Schriften, in denen er wesentlich auf Galenischem Standpunkte steht, vielfach chemische Produkte.

Albert von Bollstädt, geboren 1193 zu Lauingen an der Donau, bekannt unter dem Namen Albertus Magnus, lehrte als Dominikaner in Hildesheim, Regensburg, Cöln, Paris, wurde 1260 Bischof von Regensburg, zog sich aber schon fünf Jahre darauf ins Klosterleben zurück. Gestorben in Cöln 1280. Wegen

[7]) Sehr lebendig schildert A. W. Hofmann das Treiben und die Schicksale höfischer Alchemisten in seinem Werke „Chemische Erinnerungen aus der berliner Vergangenheit“, Berlin 1882, S. 81 ff.

seiner vielseitigen Gelehrsamkeit und seines edlen Charakters stand er bei Zeitgenossen und Späteren in höchstem Ansehen. — Er und Roger Baco (s. u.) haben zuerst Näheres über das Schießpulver berichtet.[8]) Albertus Magnus erwähnt auch zuerst Salpetersäure und Königswasser.

Roger Baco, geboren um 1214 zu Ilchester in der Grafschaft Somerset, widmete sich gleichfalls dem geistlichen Stand und studierte in Oxford und Paris; dann kehrte er nach Oxford zurück, wo er in den Franziskaner Orden eintrat. Wegen der staunenerregenden Vielseitigkeit seines Wissens wurde ihm von der Nachwelt der Titel Doctor mirabilis beigelegt. Er gilt als der Urheber der bewußten experimentellen Forschung — deren Ursprung man freilich nicht an einen Namen allein knüpfen kann. (Vergl. Archimedes.) — Wegen seiner Ablehnung jeden Autoritätsglaubens wurde er von der Kirche auf das bitterste gehaßt und verfolgt. — Er war ein ausgezeichneter Astronom und machte zuerst auf die Unvollkommenheiten des Julianischen Kalenders aufmerksam. Ferner soll er automatische Kunstwerke verfertigt haben, wegen deren Herstellung er der Mitwirkung des Teufels beschuldigt wurde. Schließlich ist er zu Oxford 1284 (oder 1292) in aller Stille gestorben.

Arnaldus Villanovanus, geboren 1235 zu Villeneuve in der Provence, oder zu Villanova in Catalonien, studierte Philosophie und Arzneikunde in Barcelona, und trat später an dieser Hochschule als Lehrer auf. Von der Geistlichkeit wegen anstößiger Lehren, insbesondere Astrologie, in Bann getan, flüchtete er nach Paris, wo er aber auch als Goldmacher, der mit dem Teufel im Bunde stehe, und als Ketzer verfolgt wurde. Nach mannigfachen weiteren Schicksalen fand er 1312 den Tod durch einen Schiffbruch. — Arnaldus erwarb sich besondere Verdienste um die Anwendung chemischer Präparate in der Medizin. So wandte er verschiedene Quecksilbermittel äußerlich an, namentlich die graue Salbe; und er war einer der ersten, der die Gewinnung des Alkohols durch Destillation des Weines beschrieben hat. Auch machte er zuerst auf die giftigen Eigenschaften fauler tierischer Substanzen aufmerksam.

---

[8]) Es ist also nicht, wie die Fabel geht, von Berthold Schwarz um 1350 erfunden worden, und war schon viel länger bekannt; dagegen scheint Schwarz seine Verwendbarkeit für Feuerwaffen entdeckt zu haben.

Raymund Lullus soll einer edlen spanischen Familie entsprossen und im Jahre 1235 geboren sein. Die über sein Leben und Wirken verbreiteten Angaben sind äußerst unsicher, die meisten ihm zugeschriebenen Schriften untergeschoben. Er scheint von Roger Baco in die Alchemie eingeweiht worden zu sein. Über die Wirksamkeit des Steins der Weisen machte er die abenteuerlichsten Angaben. In den, angeblich von ihm verfaßten Schriften wird unter anderm mitgeteilt, daß man das Gefäß, in dem der bei der Destillation kondensierte Weingeist sich niederschlägt, in kaltes Wasser legen soll. Ferner, daß man den Weingeist durch wiederholtes Destillieren, sowie durch Zusatz von kalziniertem Weinsteinsalz, also Pottasche, erheblich verstärken, und schließlich ganz rein gewinnen kann. — In seinen späteren Jahren widmete sich Lullus der Bekehrung der Ungläubigen und fand 1315 den Tod durch Steinigung.

Ungefähr um diese Zeit scheinen die ersten lateinischen Schriften des Pseudo-Geber verfaßt worden zu sein. Sie enthalten wertvolle, und im Vergleich mit den früheren klarere Vorschriften zur Darstellung von Präparaten. Viele Gerätschaften und Operationen, wie das Wasserbad, Oefen, Filtrieren, Destillieren, Sublimieren, Kristallisieren sind eingehend beschrieben.

Von späteren Alchemisten ist nur einer zu großem Ansehen gelangt: Basilius Valentinus. Er soll als Benediktiner Mönch im 15. Jahrhundert gelebt haben, aber über seine Persönlichkeit waren nur sehr unbestimmte Angaben vorhanden. Die ihm zugeschriebenen Werke, die schon im Anfang des 16. Jahrhunderts sehr bewundert wurden, sind zu Anfang des 17. Jahrhunderts von dem Ratskämmerer Thölde in Frankenhausen veröffentlicht worden. Schon Kopp hat sich mit der Frage der Echtheit dieser Schriften beschäftigt und kommt zu dem Ergebnis, daß man über ihren wirklichen Verfasser und über die Zeit, in der er sie schrieb, nichts Sicheres weiß. Die neuere Forschung läßt keinen Zweifel an ihrer Unechtheit; offenbar hat Thölde alte und neuere Schriften benutzt und sie unter dem Namen des Basilius Valentinus herausgegeben. Die Schriften dieses „Pseudo-Basilius“ enthalten aber eine große Menge wertvoller Beobachtungen; die bekannteste ist wohl der „Triumphwagen des Antimonii“, in dem eine ganze Anzahl von Antimonverbindungen beschrieben ist. Pseudo-Basilius kennt auch das metallische Arsen und verschiedene Quecksilberver-

bindungen; vor allem aber scheint er zuerst die Salzsäure dargestellt zu haben, die er aus Vitriol und Kochsalz gewann.

Von den technischen Kenntnissen im Zeitalter der Alchemie sind zunächst die metallurgischen zu erwähnen. Der Reinigung der Metalle, besonders der edlen, wurde große Aufmerksamkeit gewidmet. Früh schon kannte man ihre Trennung vom Blei durch Kupellation, wobei das Verschwinden des Bleis als Verdampfung angesehen wurde. Zur Scheidung von Gold und Silber benutzte man lange Zeit ein als Zementation bezeichnetes Verfahren, welches im Erhitzen des feinausgewalzten Metalles mit Salz und kalziniertem Eisenvitriol bestand. Dabei wird das Silber in Chlorsilber übergeführt, während das Gold nicht angegriffen wird. Aber schon Albertus Magnus erwähnt unter den Eigenschaften der Salpetersäure, daß sie Gold vom Silber scheidet; genauer beschreibt dieses Verfahren erst Agricola (s. d.) in seinem Werke de re metallica. — Vom Eisen kannte man schon früh die verschiedenen Härtegrade; schon Albertus Magnus betonte, daß das reinste Eisen auch das weichste sei. — Das Zink kannte man damals nur oberflächlich; es wird unter diesem Namen zuerst im 16. Jahrhundert von Paracelsus (s. d.) erwähnt. — Die Herstellung von Tonwaren wurde durch Aufbrennen blei- und zinnhaltiger Glasuren bereichert.

Unter den, den Alchemisten bekannten Verbindungen befand sich schon eine beträchtliche Anzahl von Salzen: Pottasche, Soda, Salpeter, Alaun, die Vitriole usw. Als gemeinsames Merkmal der Salze hatte Pseudo-Geber ihre Löslichkeit in Wasser bezeichnet, was zur Folge hatte, daß vielfach auch Säuren und Alkalien zu den Salzen gerechnet wurden. Die einzelnen Salze wurden durch Zusätze zu dem Worte sal unterschieden, z. B. sal petrae, Salpeter; die aus Pflanzenasche erhaltene Pottasche hieß sal vegetabile, die durch Verkohlen von Weinstein gewonnene sal tartari, wobei man also demselben Stoff bei verschiedener Herkunft wesentliche Verschiedenheit zuschrieb. Dagegen unterscheidet schon Abu Mansur die natürliche Soda als Natrûn von dem bei der Verbrennung der Landpflanzen hinterbleibenden Alkali, welches er Qualja nennt; hieraus wurde dann später unser Kali. — Der Name Alkali findet sich zuerst in den lateinischen Schriften des Pseudo-Geber; die Bezeichnung kaustisch gebraucht schon Dioskorides für gebrannten Kalk. — Flüchtige Körper wurden

allgemein als Spiritus, Atem, Hauch charakterisiert; so spiritus vini, Weingeist, spiritus salis, Salzgeist für Salzsäure, ein Wort, das ich in meiner Jugend noch gehört habe; das heute noch gebräuchliche Salmiakgeist für Ammoniaklösung ist auf denselben Ursprung zurückzuführen. Es waren das also durch Destillation gewonnene flüchtige Stoffe, wobei das Nichtflüchtige als Phlegma zurückblieb: „Verflogen ist der Spiritus, das Phlegma ist geblieben!"

Die Schwefelsäure erwähnt wohl zuerst Albertus Magnus als spiritus vitrioli romani; ebenso spricht Pseudo-Geber von einem Spiritus, der sich aus Alaun durch starke Hitze austreiben lasse und auflösende Kraft habe. Die Schwefelsäure wurde auch durch Destillation einer Mischung von Eisenvitriol und jedenfalls gepulvertem Kieselstein gewonnen. — Der stechende Geruch, der bei der Verbrennung von Schwefel entstehenden schwefligen Säure konnte den Alchemisten natürlich nicht entgehen, ihre Lösung in Wasser scheint aber meist mit Schwefelsäure verwechselt worden zu sein.

Die Darstellung der Salzsäure durch Erhitzen von Kochsalz und Eisenvitriol wurde schon erwähnt. Ihre Mischung mit Scheidewasser wurde als Königswasser zum Auflösen des Goldes benutzt.

Von den Salzen wurde schon der Alaun und die Vitriole genannt. Ersterer wurde aus Alaunschiefer gewonnen; Pseudo-Geber beschreibt seine Reinigung durch Umkristallisieren aus Wasser. Auch mit dem Salpeter war Pseudo-Geber bekannt, er stellte aus ihm die Salpetersäure dar. Der Salpeter selbst wurde schon früher zur Herstellung von Feuerwerkssätzen und zur Bereitung des griechischen Feuers verwendet, mit dem man feindliche Schiffe in Brand steckte, usw.

Vielfache Anwendung hatte der Salmiak und das kohlensaure Ammon (Hirschhornsalz). Der Name Salmiak ist aus sal ammoniacum entstanden und bedeutete ursprünglich das Steinsalz der Oase Ammon; in den Schriften des Pseudo-Geber wird aber unter diesem Namen — der auch sal armeniacum, armenisches Salz geschrieben wird — unser heutiger Salmiak verstanden. Er wurde zuerst aus Kamelmist bereitet. — Kohlensaures Ammon

wurde im 13. Jahrhundert als spiritus urinae durch Destillation gefaulten Urins gewonnen.

Von metallischen Präparaten seien noch die folgenden erwähnt. Dem in Königswasser gelösten Gold wurden als aureum potabile, trinkbares Gold, starke heilkräftige Wirkungen zugeschrieben. — Salpetersaures Silber wußte Pseudo-Geber im kristallisierten Zustande darzustellen; er kannte seine Fällbarkeit durch Salzsäure, welche schon zum Nachweis des Silbers benutzt wurde. — Die Herstellung und medizinische Verwendung der Quecksilberpräparate wurde bereits erwähnt; den Sublimat stellte man dar durch Erhitzen eines Gemenges von Quecksilber, Kochsalz, Alaun und Salpeter. — Zinkoxyd und Zinkvitriol haben schon die arabischen Ärzte des 10. Jahrhunderts angewandt. — Wismutpräparate waren gegen Ende des 15. Jahrhunderts bekannt; die Beschreibung des Antimons und seiner Verbindungen im Triumphwagen des Antimonii wurde schon erwähnt. Seinem Verfasser Pseudo-Basilius entging nicht, daß dem freien Antimon nicht vollkommen metallische Eigenschaften zukommen. Seine Bezeichnung „Blei des Antimonii" läßt darauf schließen, daß er es als eine Abart des Bleis betrachtete. Schon damals benutzte man es in Legierung mit Blei zur Herstellung der Buchdruckertypen. — Das dem Antimon nahe stehende Arsen wurde als Bastard der Metalle charakterisiert. Die arsenige Säure erwähnen Abu Mansur und Pseudo-Geber; sie wurde als weißer Arsenik von dem roten und gelben (Realgar und Auripigment) unterschieden. Ihre Giftwirkung war schon früh bekannt.

Die Kenntnis organischer Stoffe war im Mittelalter gering. Daß dem Weingeist große Bedeutung beigemessen wurde, ist schon erwähnt. Er wurde als Heilmittel geschätzt und deshalb aqua vitae, Lebenswasser genannt, eine Bezeichnung, die sich noch heute als Aquavit und in dem französischen eau de vie erhalten hat. Der Name Alkohol wurde für den Weingeist erst im 16. Jahrhundert gebraucht. Wie wir schon sahen, gab Raymund Lullus Vorschriften zur Entwässerung des Alkohols. Um seine Stärke zu prüfen, verbrannte man eine Probe und sah zu, ob dabei Wasser zurückblieb oder nicht. Man kannte auch den Übergang des Alkohols in Äther mittels Schwefelsäure, sowie in Salpeteräther und Äthylchlorid durch Einwirkung von Salpetersäure und Salzsäure. Diese Vorgänge wurden als Versüßung bezeichnet.

Den Essig lernte man durch Destillation zu verstärken; auch kannte man einige Salze der Essigsäure, wie Bleizucker und Bleiessig. — Der Rohrzucker wurde nur als Heilmittel verwendet.

Schließlich noch einige allgemeine Bemerkungen:

Die Metalle wurden mit den damals als Planeten geltenden Himmelskörpern in Beziehung gesetzt, und daher durch deren mythologische Namen dargestellt; zugleich brauchte man dafür eigenartige Zeichen:

Gold: Sol, ☉ oder ♂
Das zweite Zeichen bedeutet die Sonne mit einem von ihr ausfahrenden Strahl.

Silber: Luna, ☾ oder ☽

Quecksilber: Mercurius, ☿
Die beiden hörnerähnlichen Bögen sollen den Schlangenstab des Merkur vorstellen.

Kupfer: Venus, ♀

Zinn: Jupiter, ♃

Blei: Saturnius, ♄

Eisen: Mars, ⚨ oder ♂
Das zweite Zeichen bedeutet Schild und Lanze.

Viele oft unverständliche und mystische Beschreibungen der Alchemisten beziehen sich naturgemäß auf den Stein der Weisen, der auch als Magisterium, Panacee, Universalmedizin, Elixier der Weisen usw. bezeichnet, und der durchaus nicht immer als Stein in unserem Sinne gedacht wird. Über seine Darstellung und Wirksamkeit finden sich die abenteuerlichsten Angaben. Da ist von Drachen, einem roten und einem grünen Leuen die Rede, von einem weißen Schwan, einer Lilie, ohne daß man einen Schlüssel zu diesen rätselhaften Bildern gefunden hätte. — So geht es uns auch, wenn wir Faust im Osterspaziergang klagen hören:

„Da ward ein roter Leu, ein kühner Freier,
In lauem Bad der Lilie vermählt
Und beide dann mit offnem Flammenfeuer
Aus einem Brautgemach ins andere gequält.
Erschien darauf mit bunten Farben
Die junge Königin im Glas:

Hier war die Arzenei, die Patienten starben.
Und niemand fragte, wer genas!"[9])

Und was sollen wir sagen, wenn der sonst so klare Roger Baco behauptete, mit einer winzigen Menge des Steins der Weisen die millionenfache Menge unedlen Metalles in Gold verwandeln zu können! — Daß man meinte, damit auch das Leben verlängern zu können, wurde bereits erwähnt. Adepten, die glückliche Besitzer dieses Geheimmittels seien, sollten es bis zu einer Verlängerung des Lebens um 400 Jahre bringen können; das lange Leben der Patriarchen wurde dadurch erklärt, daß sie im Besitze der Universalmedizin gewesen seien.

Eine Vorschrift zu ihrer Darstellung hat Dumas in seiner Philosophie der Chemie[10]) nach Raymund Lullus wiedergegeben. Sie lautet:

„Um das Elixier der Weisen zu bereiten, mußt du den Merkur der Weisen nehmen und ihn kalzinieren, bis er in den grünen Löwen verwandelt ist, dann wirst du ihn noch mehr kalzinieren, und er wird sich in den roten Löwen verwandeln. Laß diesen im Sandbade mit dem schwarzen (sauren?) Geist der Trauben digerieren, verdampfe dies Produkt, und der Merkur wird sich in Gestalt eines Gummis zeigen, welches mit dem Messer zu schneiden ist; bringe diese gummiartige Materie in einen lutierten Kolben und leite langsam ihre Destillation. Sammle getrennt die Flüssigkeiten auf, welche von verschiedener Natur erscheinen werden. Du wirst ein geschmackloses Phlegma erhalten, alsdann einen Geist und rote Tropfen. Die kimmerischen Schatten werden den Kolben mit ihrem dunklen Schleier bedecken, und du wirst in seinem Innern einen wahren Drachen finden, denn er wird seinen Schweif verschlingen. Nimm diesen schwarzen Drachen, zerreibe ihn auf einem Stein und berühre ihn mit einer glühenden Kohle; er wird sich entzünden, und indem er bald eine herrliche gelbe Farbe annimmt, wird er den grünen Löwen wierder hervorbringen. Mache, daß er seinen Schweif verschlingt und destilliere das Produkt von neuem. Endlich rektifiziere sorgfältig, und du wirst brennendes Wasser und menschliches Blut erscheinen sehen."

---

[9]) Eine Erklärung dieser so lange dunklen Stelle hat ganz kürzlich Edm. v. Lippmann in der Chem. Ztg., **1920**. 213, gegeben.

[10]) Deutsch von Rammelsberg, S. 26.

Dumas versucht eine Erklärung dieser Vorschrift, die aber wenig wahrscheinlich ist, und deshalb hier übergangen werden kann.

Endlich sei noch auf eine Parallele hingewiesen. Wir sahen, wie viele, z. T. hervorragende Männer und Forscher dem Trugbilde der Metallverwandlung nachjagten und ihre besten Kräfte an die Lösung dieser Aufgabe setzten. Sie erreichten ihr Ziel nicht — aber war ihre Arbeit deshalb umsonst getan? Gewiß nicht. Sie häuften Beobachtung auf Beobachtung, und aus ihren Bemühungen um das gleißende Gold erwuchs etwas ganz anderes: die chemische Wissenschaft.

Liebig sagt darüber:[11]) „Um zu den chemischen Kenntnissen zu gelangen, über die wir heute verfügen, war es nötig, daß Tausende von Männern, mit allem Wissen ihrer Zeit ausgerüstet, von einer unbezwinglichen, in ihrer Heftigkeit an Raserei grenzenden Leidenschaft erfüllt, ihr Leben und Vermögen und alle ihre Kräfte daran setzten, um die Erde nach allen Richtungen zu durchwühlen, daß sie ohne müde zu werden und zu erlahmen, alle bekannten Körper und Materien, organische und unorganische, auf die verschiedenste und mannigfachste Weise miteinander in Berührung brachten; es war erforderlich, daß dies 1500 Jahre lang geschah. Es war ein mächtiger, unwiderstehlicher Reiz, der die Menschen antrieb, sich mit einer Geduld und Ausdauer, die ohne Beispiel in der Geschichte ist, mit Arbeiten zu beschäftigen, welche kein Bedürfnis der Zeit befriedigten. Es war das Streben nach irdischer Glückseligkeit."

Ganz ähnlich ging es mit einem andern Problem: dem Suchen nach dem Perpetuum mobile. Auch an dieses haben kluge Männer ihre ganze Geisteskraft gesetzt, nicht wenige ihr Vermögen, und einige haben dabei sogar ihren Verstand verloren. Auch sie verfehlten das Ziel, aber aus ihrem Mißerfolge ging einer der größten Fortschritte der physischen Wissenschaft hervor: die Entdeckung des Gesetzes von der Erhaltung der Energie.

Die Phantasie ging aber schließlich bis zu dem Glauben an die Möglichkeit der künstlichen Erzeugung lebender Wesen. So sprach um 1600 Quercetanus, der Leibarzt Heinrichs IV. von Frankreich es deutlich aus, daß geschickte Chemiker aus der Asche einer Pflanze die ursprüngliche Pflanze gesund wieder herstellen können, ein Vorgehen, das als Palingenesie bezeichnet wurde. Und

[11]) Chem. Briefe, 4. Aufl., 1, 48; 6. Aufl., S. 25

vor ihm hat Paracelsus gar die Hervorbringung eines kleinen lebendigen Menschen, des Homunculus auf chemischem Wege behauptet, was Goethe im zweiten Teil des Faust so reizvoll geschildert hat:

„Was man an der Natur Geheimnisvolles pries,
„Das wagen wir verständig zu probieren,
„Und was sie sonst organisieren hieß,
„Das lassen wir kristallisieren."

Das Zeitalter der Iatrochemie vom ersten Viertel des 16. bis zur Mitte des 17. Jahrhunderts.

Die Wende des Mittelalters und der neueren Zeit brachte, wie in politischer so in geistiger Hinsicht starke Umwälzungen mit sich. Durch die Aufstellung des Copernicanischen Systems war die Erde und mit ihr die Menschheit aus dem Mittelpunkte der Welt gerückt, und dadurch einer vorurteilsfreieren Betrachtung der kosmischen und der irdischen Dinge die Bahn gebrochen. Die Wissenschaft, die früher fast ausschließlich von der Geistlichkeit in scholastischem Sinne betrieben wurde, wanderte aus den Klöstern in die neu begründeten Universitäten. Durch die Erfindung der Buchdruckerkunst wurden die Ergebnisse ihrer Forschung und ihre theoretischen Lehren viel schneller und weiter verbreitet, als es zu den Zeiten möglich war, während deren die Verbreitung nur durch Abschriften bewirkt werden konnte. Dadurch kam ein frischerer Hauch in das geistige Leben, an die Stelle des Autoritätsglaubens trat die selbständige Beobachtung der Dinge und Vorgänge als Mittel des Vordringens zur Wahrheit, es entwickelte sich die bewußt induktive, die experimentelle Naturwissenschaft.

Natürlich trat dieser Umschwung nicht plötzlich ein. So haben sich denn auch die alchemistischen Lehren, vor allem der Glaube an die Metallverwandlung, erst ganz allmählich verloren. Von den einen bekämpft, wurde er von anderen ebenso leidenschaftlich verteidigt, und noch im 17. und 18. Jahrhundert hatte er Anhänger; zu ihnen gehörten keine Geringeren als S p i n o z a und L e i b n i z. Und F r i e d r i c h d e r G r o ß e sagt zwar: „die Goldmacherei ist eine Art von Krankheit; sie scheint oft durch die Vernunft eine Zeitlang geheilet, aber dann kommt sie unvermutet wieder und wird wirklich epidemisch“. Dennoch konnte er sich dem Drängen seiner Umgebung nicht entziehen und ließ eine Frau v o n P f u e l mit ihren Töchtern ihre angebliche Kunst des Goldmachens unter genauer

Aufsicht vorführen. Der Spaß hat ihm weit über zehntausend Taler gekostet — damals eine ungeheure Summe.[12])

Mit dem Schwinden der Alchemie änderte sich auch das, was man als Aufgabe der Chemie betrachtete: auf das Zeitalter der Alchemie folgte das der Iatrochemie oder der medizinischen Chemie, während dessen als Zweck chemischer Arbeit an die Stelle der Golderzeugung die Heilung der Krankheiten trat. Die hierfür verwendeten Mittel waren, im Gegensatze zu den Galenischen, wahre chemische Präparate, deren Erfindung und Herstellung zahlreiche Entdeckungen mit sich brachte, wodurch die Kenntnis der Chemie mächtig gefördert wurde. Begründer der iatrochemischen Richtung war Paracelsus, der es geradezu aussprach: „Der wahre Zweck der Chemie ist nicht Gold zu machen, sondern Arzneien zu bereiten."

Theophrastus Paracelsus Bombastus von Hohenheim[13]) wurde 1493 zu Einsiedeln in der Schweiz geboren. Sein Vater, Wilhelm Bombast, ein natürlicher Sohn von Georg Bombast v. Hohenheim, Großmeisters des Johanniter-Ordens, unterrichtete den Sohn schon früh in der Heilkunde, Alchemie und Astrologie. Theophrastus begann als fahrender Scholast ein abenteuerliches Leben, das ihn in aller Herren Länder führte. Um 1525 in sein Vaterland zurückgekehrt, wurde er Professor der Heilkunde und Stadtarzt in Basel, mußte aber schon 1527 infolge eines Zerwürfnisses mit dem Rate der Stadt diese Stelle wieder aufgeben. Nach ruhelosem Umherschweifen im Elsaß, Bayern, Österreich, der Schweiz kam er endlich nach Salzburg, wo er 1541 in den übelsten Umständen verstarb.

Der Charakter des Paracelsus war ein wunderliches Gemisch von ernstem wissenschaftlichem Streben und prahlerischem, ja schwindelhaftem Wesen. Als Arzt war er edel und hilfsbereit, wie sich in seinem Ausspruche kund gibt: „Der höchste Grund der Arznei ist die Liebe."

---

[12]) A. W. Hofmann, Chemische Erinnerungen aus der berliner Vergangenheit (Berlin 1882), S. 145.

[13]) Der Name Bombastus hat nichts mit unserm Worte Bombast zu tun; dieses soll vielmehr auf das mittelalterlich lateinische bombax, Baumwolle zurückzuführen sein und eigentlich ein mit Baumwolle ausgestopftes oder aufgeblähtes Zeug bedeuten.

Mit seiner Auffassung vom Wesen der Krankheiten trat er zu den damals noch geltenden Galenischen Anschauungen in scharfen Gegensatz. Er vertrat die Ansicht, daß die im menschlichen Körper sich abspielenden Vorgänge chemischer Natur seien, und daß der Gesundheitszustand von der Zusammensetzung der Organe und Säfte abhänge. Als deren letzte Bestandteile galten ihm die alchemistischen Elemente Quecksilber, Schwefel und Salz, ihre unrichtige Mischung sollte Krankheit zur Folge haben. Bei gewissen Krankheiten sollten sich aus den Säften des Körpers Niederschläge bilden, welche mit der Ausscheidung des Weinsteins beim Lagern des Weins verglichen und deshalb als tartarus bezeichnet werden. Hierauf brachte ihn wahrscheinlich die Beobachtung von gichtischen Ausscheidungen, Nieren- und Gallensteinen, Harnsedimenten und dergl.

Neben dieser chemischen Auffassung von den Vorgängen im menschlichen Körper nahm Paracelsus aber noch andere Kräfte darin als wirksam an. So glaubte er, daß die Verdauung durch einen, von ihm Archaeus genannten Geist regiert wird, welcher im Magen die nahrhaften Teile der Speisen von den nicht nahrhaften und schädlichen scheidet. Wird der Archaeus siech, so verhalten sich die im Körper enthaltenen Stoffe wie außerhalb des Organismus: es erfolgt Fäulnis und daher Krankheit.

Gegen die Krankheiten werden die Heilmittel, „arcana" gebraucht, deren Herstellung nach Paracelsus die Aufgabe der Chemie ist. Bei ihrer Anwendung ging er mit Kühnheit vor: er scheute sich nicht, starke metallische Gifte, wie Höllenstein, Sublimat, Bleizucker, ja sogar Arsenik in den Arzneischatz einzuführen; ferner benutzte er eine Mischung aus verdünnter Schwefelsäure und Weingeist, später als Hallersches Sauer bekannt, verschiedene Eisentinkturen usw., die größten Erfolge soll er durch zweckmäßige Verordnung von Laudanum — ein als Beruhigungsmittel dienendes Opiumpräparat — erzielt haben.

Unter den Metallen, welche seine Vorgänger nur in „vollkommene" — edle — und „unvollkommene" — unedle — eingeteilt hatten, machte er einen weiteren Unterschied, indem er die Dehnbarkeit als eine wesentliche Eigenschaft des metallischen Zustandes betrachtete. Daher bezeichnete er Zink und Wismut als Bastarde der Metalle. — Den Unterschied von Alaun und Vitriol, welcher früher nicht beachtet wurde, bestimmte er dahin, daß im Alaun eine Erde,

im Vitriol dagegen ein Metall enthalten sei. Die Schärfe dieser Unterscheidung wird dadurch nicht beeinträchtigt, daß er die verschiedenen Vitriole noch miteinander verwechselte. — Die Übertragung des Wortes „Alkohol“ auf den Weingeist ist von Paracelsus in willkürlicher Weise herbeigeführt worden.

Zwischen den Schülern des Paracelsus und den Anhängern der alten Schule entbrannte ein heftiger Streit, der sich lange fortsetzte und schließlich im wesentlichen zu gunsten des Paracelsus ausging. Manche seiner Schüler haben freilich hauptsächlich sein marktschreierisches Wesen nachgeahmt und dadurch seiner Lehre eher geschadet. — Zunächst müssen wir aber einen hervorragenden Zeitgenossen des Paracelsus kennen lernen, dessen Lebenswerk freilich der Hauptsache nach auf einem andern Gebiete liegt:

Georg Agricola (deutsch Bauer) wurde 1494 zu Glauchau in Sachsen geboren, studierte in Leipzig und auf den italienischen Universitäten. Obwohl von Beruf Arzt, nahm er an der lebhaften Bewegung unter den Medizinern keinen Anteil; vielmehr veranlaßte ihn der blühende Zustand der sächsischen Berg- und Hüttenwerke, sich weitgehend der Mineralogie und Metallurgie zu widmen. Er starb in Chemnitz 1555. Unter seinen Schriften sind besonders zu nennen: De re metallica libri XII und De natura fossilium libri X. Er gab zuerst klare und zusammenhängende Anleitungen zur Gewinnung der Metalle, beschrieb genau das Rösten der Erze und die Gewinnung des dabei entweichenden Schwefels. Besonders ausführlich behandelt er das Probieren der Erze und die Bestimmung der edlen Metalle. Diese führt er hauptsächlich auf trockenem Wege aus, doch wurde schon erwähnt, daß er zuerst die Scheidung von Gold und Silber durch Salpetersäure näher beschrieben hat. Ebenso beschreibt er ausführlich die Gerätschaften, die zum Probieren der Erze dienten, wie sie bis gegen Ende des 18. Jahrhunderts fast unverändert im Gebrauche waren.

Unter den Anhängern des Paracelsus ist zunächst, freilich wenig rühmlich, zu nennen:

Leonhard Thurneysser, 1530—1596, der durch betrügerische Goldmacherei und andere Schwindeleien berüchtigt war, und nach einem abenteuerlichen Leben in größter Armut gestorben ist. Dem Treiben solcher Männer, die durch gewissenlose Anwendung starker Gifte großes Unheil stifteten, trat man schließlich durch

gesetzliche Maßregeln entgegen, wie z. B. durch das Verbot des Pariser Parlamentes, Antimonpräparate zu verordnen.

T u r q u e t d e M a y e r n e, geboren 1573 zu Genf, wirkte als angesehener Arzt in Paris, konnte sich aber dort nicht halten, weil er die verbotenen Antimonpräparate als unentbehrlich anwandte, und ging 1611 als Leibarzt des Königs Jacob I. nach England, wo er 1655 gestorben ist. Während er auf der einen Seite für die medizinische Anwendung chemischer Präparate wirkte, hütete er sich vor der Übertreibung, die G a l e n i schen Mittel ganz zu verwerfen. Er war für die damalige Zeit ein ausgezeichneter Chemiker, der manche wertvolle Entdeckung machte. So bemerkte er zuerst die Entzündlichkeit des aus Schwefelsäure durch Eisen entwickelten Gases; er entdeckte die Benzoesäure und kannte das flüchtige Tieröl.

A n d r e a s L i b a v i u s (deutsch L i b a u), geboren zu Halle (Geburtsjahr unbekannt), studierte Medizin und Chemie und ließ sich zuerst als Arzt in seiner Vaterstadt nieder, ging aber bald nach Jena, wo er sich hauptsächlich mit Geschichte und Sprachstudien beschäftigte. Später lehrte er am Gymnasium zu Rothenburg a. Tauber, zuletzt an dem zu Coburg, wo er als Direktor dieser Anstalt 1616 starb. Daneben beschäftigte er sich weiter mit Medizin und Chemie. Durch Verbrennen von Schwefel mit etwas Salpeter erhielt er die Schwefelsäure und erkannte die Identität der so gewonnenen Säure mit der aus Vitriol und Alaun bereiteten. Durch Destillation von Zinn mit Quecksilbersublimat stellte er zuerst das Zinntetrachlorid dar, welches nach ihm spiritus fumans Libavii genannt wurde. Ferner kannte er die Verwendung des Goldes zum Rotfärben des Glases (echter Goldrubin), und verfügte auch schon über einige analytische Kenntnisse. So konnte er in allen damals käuflichen Bleisorten einen Silbergehalt nachweisen. Den Gehalt der Heilquellen an mineralischen Bestandteilen erklärte er mit Recht durch die auflösende Kraft des Wassers gegenüber den Bestandteilen der Gebirge und des Bodens.

Daneben glaubte er noch fest an die Möglichkeit der Metallverwandlung. Für die Stellung der Chemie zur Medizin aber hatte er ein gesundes Urteil. Während er einerseits die Übertreibungen der P a r a c e l s u s schen Schule bekämpfte, vertrat er andererseits die Chemie gegen diejenigen, welche diese Wissenschaft ganz von der Medizin fern halten wollten. So bekämpfte er in mehreren Streit-

schriften die unwissenschaftlichen Beschlüsse, durch welche die medizinische Fakultät der Pariser Universität alle bedrohte, die von chemischen Präparaten bei Ausübung der Heilkunst Gebrauch machten.

Johann Baptist van Helmont, nach Paracelsus der berühmteste Name unter den Iatrochemikern. Er wurde 1577 als Sprößling eines vornehmen brabanter Geschlechtes zu Brüssel geboren, widmete sich anfänglich philosophischen und theologischen Studien, ging aber dann zur Heilkunde über und folgte zunächst den Spuren seines Meisters Paracelsus. Er hat sich eifrig mit experimentellen Arbeiten befaßt und viele wichtige Beobachtungen gemacht. Die neuere Kritik beurteilt ihn weniger günstig, es wird ihm vorgeworfen, er habe viele der von ihm vertretenen Ansichten dem Paracelsus entlehnt, ohne ihn zu nennen, und er sei keineswegs so selbständig und klar in seinen Anschauungen gewesen, als man ihm nachrühmte. In jedem Falle aber war er für die Wissenschaft begeistert, wiederholte Berufungen, als Leibarzt nach Wien zu gehen, lehnte er ab, um sich ungestört der Erforschung der Natur hinzugeben. 1644 ist er auf einem seiner Famliie gehörigen Gute bei Brüssel gestorben.

Unter den Arbeiten van Helmonts stehen in erster Linie die über die Gase. Er erkannte ihren Unterschied von den durch Abkühlung zu verdichtenden Dämpfen und führte für die wahren Luftarten den Ausdruck „Gas“ ein, den er aus dem von Paracelsus für die Luftarten gebrauchten Worte „Chaos“ bildete. Besonders eingehend beschäftigte er sich mit der Kohlensäure, von ihm gas sylvestre oder auch gas carbonum genannt. Er erkannte ihre Bildung durch Einwirkung der Säuren auf Kalkstein oder Pottasche, bei der Verbrennung der Kohle, bei der Wein- und Biergärung, sowie ihr Vorkommen in Mineralwässern, in der Hundsgrotte und anderen unterirdischen Höhlen. Von ihren Eigenschaften gibt er an, daß sie Tiere erstickt und Lichter verlöscht. Dagegen unterscheidet er sie nicht von dem bei der Auflösung des Silbers in Scheidewasser entweichenden Gase, obwohl er dessen Braunfärbung an der Luft kannte; ebensowenig von der durch Verbrennen des Schwefels erzeugten Luftart. Offenbar beachtete er bei diesen nur ihre Unfähigkeit, die Verbrennung zu unterhalten, während ihm die abweichenden Eigenschaften, Geruch, Färbung an der Luft, unwesentlich erschienen. Im Gegensatze zum gas sylvestre hebt er aber das gas

pingue oder fuliginosum hervor, worunter er die brennbaren Gase versteht, die z. B. bei der trockenen Destillation organischer Stoffe entstehen.

Das Wesen chemischer Umsetzungen hat van Helmont viel schärfer erkannt als seine Vorgänger und Zeitgenossen. Er sprach es zuerst aus, daß ein Metall, in einer Säure gelöst, darin noch mit allen seinen Eigenschaften enthalten sei, wie z. B. das Silber bei der Auflösung in Salpetersäure. So suchte er auch zu beweisen, daß das bei dem Einlegen von Eisen in eine Vitriollösung ausfallende Kupfer nicht neu erzeugt wird, daß dabei keine Metallverwandlung eintritt, sondern daß das Kupfer in der Vitriollösung schon vorher enthalten war. Auch betont er, daß ein Körper, mit einem andern vereinigt und dann wieder ausgeschieden, dasselbe Gewicht zeigt wie zuvor. Er zeigte das an der Kieselerde, die er mit Kali zu Wasserglas verschmolz und daraus durch Säure wieder abschied.

Umsomehr ist zu verwundern, daß van Helmont ein eifriger Anhänger der Alchemie und von der Möglichkeit der Metallverwandlung fest überzeugt war. Er glaubte auch an die Existenz eines Universal-Lösungsmittels, das Alkahest, für das sich schon bei Paracelsus Andeutungen finden, und dem er auch bedeutende medizinische Wirkungen zuschreibt: „Wie das Feuer tötet es die Insekten und heilt daher die Krankheiten.“ — Das wäre ja ein Desinfektionsmittel in unserem Sinne.

Was sollen wir aber sagen, wenn er ganz ernsthaft behauptet, daß in einem Gefäße, welches Weizenmehl und ein schmutziges Hemd enthält, Mäuse „erzeugt“ werden!

Über die Vorgänge im menschlichen Körper hatte van Helmont ähnliche Ansichten wie Paracelsus, wich aber in manchen Punkten von ihm ab. So nimmt er wie dieser den Archaeus als eine Art geistigen Regenten des Organismus an. Über die Grundstoffe der Körperwelt war er anderer Meinung als alle seine Vorgänger. Die Elemente des Aristoteles verwarf er schon deshalb, weil Aristoteles kein Christ war und seine Ansicht deshalb kein Zutrauen verdiene. Ebenso eifert er gegen die Urstoffe der Alchemisten: Schwefel, Quecksilber und Salz. Dagegen sah er als einen Hauptbestandteil aller Dinge das Wasser an, welches nach seiner Meinung in den Ölen, dem Weingeist, dem Wachs und allen organischen Stoffen enthalten sei, da es aus diesen, auch wenn sie vollkommen rein sind, bei der Verbrennung erhalten wird. — Die

große Entdeckung vom Kreislauf des Blutes, welche H a r v e y 1628 veröffentlichte, hat er ganz ignoriert.

A n g e l u s S a l a , geboren 1576 zu Vicenza, gestorben 1637, war Leibarzt am mecklenburgischen Hofe. Auf chemischem Gebiete erkannte er, daß der Salmiak aus Salzsäure und „flüchtigem Laugensalz" besteht und daß die Salpetersäure aus ihren Salzen durch Schwefelsäure ausgetrieben wird. (Vergl. bei G l a u b e r.)

D a n i e l S e n n e r t , geboren 1572 in Breslau, gestorben 1637, trat besonders für die Anwendung chemischer Arzneimittel ein, bekämpfte dagegen erfolgreich das Unwesen der sogenannten Universalmittel.

F r a n z d e l e B o ë S y l v i u s , geboren 1614 zu Hanau, gehörte einer edlen holländischen Familie an, lebte als angesehener Arzt, später als berühmter Professor der Heilkunde in Leyden, wo er 1672 verstarb. Er kannte den Unterschied des arteriellen und venösen Blutes und als Ursache der roten Farbe des ersteren die durch die Atmung aufgenommene Luft. Die im menschlichen Körper sich vollziehenden Vorgänge, normale und pathologische, betrachtete er als rein chemische Prozesse. So waren für ihn schon Atmung und Verbrennung durchaus ähnliche Vorgänge. Ebenso die von P a r a c e l s u s und v a n H e l m o n t dem A r c h a e u s unterstellte Verdauung, welche er richtig auf die Wirkung des Speichels, des Magen-, des Pankreassaftes und der Galle zurückführte. Der sauren, alkalischen oder neutralen Reaktion der Körpersäfte, auf die schon v a n H e l m o n t aufmerksam geworden war, maß er besondere Wichtigkeit bei. Die ganze Medizin war ihm angewandte Chemie — eine Auffassung, mit der er freilich zu weit ging.

O t t o T a c h e n i u s , geboren zu Herford, wandte sich 1644 nach Italien und lebte dann meist in Venedig. Als Arzt hat er viel Unfug mit Geheimmitteln getrieben, zugleich aber als Chemiker Wertvolles geleistet. Er faßte zuerst die Salze scharf als Verbindungen von Säuren und Alkalien auf. Auch findet sich bei ihm eine der ersten annähernd richtigen quantitativen Angaben in der Chemie, daß nämlich Blei beim Übergang in Mennige um $^{1}/_{10}$ seines Gewichtes zunimmt.

J o h a n n R u d o l f G l a u b e r , geboren 1604 zu Karlstadt in Franken, lebte lange an den verschiedensten Orten Deutschlands, zuletzt in Holland, und starb 1668 in Amsterdam. Er war ein kenntnisreicher, vortrefflicher Beobachter, glaubte aber an die Al-

chemie, obwohl er selbst nicht sehr tätig an der Aufsuchung des Steins der Weisen gearbeitet hat. Ebenso glaubte er an den Alkahest und seine Heilkraft. Daneben machte er zahlreiche chemische Entdeckungen. Salzsäure und Salpetersäure stellte man damals durch Destillation von Kochsalz bzw. Salpeter mit Eisenvitriol dar. Glauber erkannte, daß hierbei zuerst die Schwefelsäure aus dem Vitriol frei wird, und diese dann die beiden Säuren aus ihren Salzen austreibt (was ja in gewissem Sinne auch Sala gefunden hatte). Daraufhin ersetzte er den Vitriol durch Schwefelsäure und erhielt so die beiden Säuren reiner und stärker als es vorher möglich war. Zugleich erhielt er dabei als Nebenprodukte die Sulfate des Natriums und Kaliums. Besonders das erstere fesselte seine Aufmerksamkeit, seine medizinische Wirkung schien ihm so wichtig, daß er ihm den Namen sal mirabile beilegte. Noch heute heißt es nach ihm allgemein Glaubersalz. Von anderen Salzen sei das schwefelsaure und salpetersaure Ammon erwähnt, die er durch Vermischen der entsprechenden Säuren mit kohlensaurem Ammon erhielt. — Erheblich förderte er auch die Kenntnis der Chlormetalle. Die wenigen damals bekannten Vertreter derselben stellte man durch Destillation der Metalle mit Sublimat dar, und glaubte deshalb, daß sie Quecksilber enthalten. Glauber bewies das Irrige dieser Annahme und zeigte, daß diese Körper nichts anderes seien, als Auflösungen von Metallen in Salzsäure, und daß sie direkt aus diesen oder durch Destillation der Metalle mit Kochsalz und Schwefelsäure gewonnen werden können.

Glauber war wohl auch der erste, der den Begriff der chemischen Verwandtschaft entwickelte, ohne aber diese Bezeichnung zu gebrauchen. Die Zersetzung von Kochsalz und Salpeter durch Schwefelsäure erklärte er dahin, daß der eine Bestandteil das Zersetzungsmittel mehr liebt und von ihm mehr geliebt wird. Er weiß, daß Kali, Kalk oder Zinkoxyd in der Hitze aus dem Salmiak das Ammoniak austreibt, daß aber andere Erden, wie Bolus, Ziegelerde, Sand, das nicht vermögen. Die Wirkung der genannten Stoffe beruhe darauf, „weilen der Galmei“ (ebenso wie Kali und Kalk) „solcher Natur ist, daß er große Gemeinschaft mit allen acidis hat, dieselben sehr liebet und von ihnen geliebt wird; also henket sich das sal acidum“ (die Salzsäure) „in der Wärme an denselben, verbindet sich damit, dadurch das sal volatile“ (Ammoniak) „ledig gemacht und zu einem subtilen spiritu destilliert wird.“

Von einzelnen seiner Beobachtungen sei noch erwähnt die Farbenänderung, welche die Schmelze aus Braunstein und Salpeter nach ihrer Auflösung in Wasser zeigt, die Darstellung des Holzessigs, den er nach seiner Versicherung zu denselben Zwecken verwenden konnte wie den gewöhnlichen Essig, und viele andere. — Er hatte auch schon wirtschaftliche Gedanken, die uns heute ganz modern anmuten: es schmerzte ihn, daß Deutschland, welches an vielen Rohstoffen zur Darstellung wichtiger Produkte Überfluß hat, statt sie selbst zu verarbeiten, sie wohlfeil ins Ausland verkauft, um die daraus hergestellten Erzeugnisse teuer zurückzukaufen.

Von technischen Fortschritten in diesem Zeitabschnitte sei noch erwähnt: auf metallurgischem Gebiete das Ausbringen des Silbers aus seinen Erzen durch das Amalgamationsverfahren, das wohl zuerst um die Mitte des 16. Jahrhunderts in Mexiko ausgeübt wurde. Die Operationen zur Gewinnung des Eisens wurden von Agricola eingehend beschrieben, darunter auch die Stahlerzeugung durch den Frischprozeß. Man hielt aber damals den Stahl für ein reineres Eisen (vergl. jedoch Albertus Magnus). — Auch die keramische Industrie machte beträchtliche Fortschritte durch Herstellung haltbarer Emaillen und die Erzeugung von Fayence. Auf diesem Gebiete hat sich besonders der Franzose Bernhard Palissy verdient gemacht. Die Glasbereitung gelangte im 16. Jahrhundert vor allem in Venedig zu hoher Blüte. Der sächsische Glasbläser Christoph Schürer entdeckte das blaue Kobaltglas, welches in den Blaufarbenwerken des sächsischen Erzgebirges hergestellt und gemahlen unter dem Namen Zaffar oder Smalte ein wichtiger Handelsartikel wurde.

Die Färberei, welche schon während der Kreuzzüge durch Einführung pflanzlicher Farbstoffe aus Asien einen bedeutenden Anstoß erhalten hatte, wurde durch die Entdeckung und Erschließung Amerikas und des Seeweges nach Ostindien von neuem mächtig befruchtet. Die Einfuhr des Indigos und des Rotholzes[14]) steigerte sich bedeutend, und ganz neue Farbmaterialien kamen hinzu, vor allem Blauholz und Cochenille. Auch die

[14]) Dieses war schon früher bekannt und hieß auf spanisch Bresil oder Brasil. Als die spanischen Eroberer davon in Südamerika ganze Wälder fanden, nannten sie das Land danach Brasilien. (Vgl. aber Edm. v. Lippmann, Vortr. u. Abhdlgen., II, 279, Anmerkg.)

Färbeverfahren wurden verbessert, z. T. durch Einführung neuer Beizmittel. Die Anwendung des Alauns war im Mittelalter allgemein bekannt. Dazu kam im 17. Jahrhundert die von Drebbel eingeführte „Zinnsolution", die für die Rotfärbung der Wolle mit Cochenille ausschlaggebend wurde. Diese Neuerungen vollzogen sich aber nicht immer ohne Widerstand. Zum Blaufärben wurde in Europa früher die Indigblau führende Waidpflanze benutzt, welche in Thüringen angebaut wurde und dort weite Landstrecken bedeckte. Die thüringischen „Waidbarone", welche sich durch die Einführung des überseeischen Indigos in ihrem Erwerb bedroht sahen, erreichten in der Reichs-Polizeiordnung Kaiser Rudolfs II. vom Jahre 1577 ein Verbot der Anwendung des Indigos als einer „fressenden Teufelsfarbe", welche aber seinen Siegeszug auf die Dauer nicht verhindern konnte.

Der Weingeist, welcher früher nur als Heilmittel diente, bürgerte sich allmählich als Genußmittel ein; es entstanden zahlreiche Branntweinbrennereien, deren Betrieb auch zu wesentlichen Verbesserungen der Destillationsvorrichtungen führte. Paracelsus benutzte den Weingeist zur Herstellung von Tinkturen, und auch den aus ihm bereiteten Äther scheint er, mit Alkohol gemischt — die späteren Hoffmannschen Tropfen — medizinisch verwendet zu haben.

Unter den Salzen erlangte der Salpeter vor allem zur Bereitung des Schießpulvers immer wachsende Bedeutung. Alaun wurde durch Vermischen roher Alaunlauge mit gefaultem Urin hergestellt, es war also damals wesentlich Ammoniakalaun. — Zu den in der Medizin schon eingebürgerten Quecksilberpräparaten kam noch Kalomel und weißer Präzipitat. — Von organischen Verbindungen sind zu nennen: Weinstein und besonders Brechweinstein, während die freie Weinsäure erst viel später durch Scheele bekannt wurde. Ferner die Bernsteinsäure, welche Libavius als Destillationsprodukt des Bernsteins erwähnt, und die durch Sublimation des Benzoeharzes gegen Ende des 16. Jahrhunderts aufgefundene Benzoesäure (vergl. Turquet de Mayerne). — Daß der Rohrzucker damals als Arzneimittel Verwendung fand, wurde bereits erwähnt; doch kannte man auch schon seine konservierenden Wirkungen.

Das Zeitalter der Phlogiston-Theorie von der Mitte des 17. bis zum letzten Viertel des 18. Jahrhunderts.

Wie schon gesagt, tritt mit diesem Zeitabschnitte die Chemie in die Reihe der wahren Wissenschaften ein, und zwar aus zwei Gründen. Vor allem weil sie jetzt ihre wahre Aufgabe darin erkannte, die Bedingungen zu erforschen, von denen der Eintritt chemischer Vorgänge abhängt, d. h. die Naturgesetze kennen zu lernen, welche das chemische Geschehen beherrschen. Nicht mehr die schnöde Sucht nach Gold, auch nicht das an sich edle Bestreben, der leidenden Menschheit zu helfen, ist von nun an Gegenstand chemischer Forschung, sondern das Streben nach der Wahrheit. Damit sollen selbstverständlich die wichtigen Aufgaben der angewandten Chemie, die sich im Laufe der Zeit immer mannigfaltiger gestaltet haben, in keiner Weise herabgesetzt werden. Durch sie ist die Chemie ein Wohltäter der Menschheit geworden, aber das ist eine mittelbare Folge ihrer Entwickelung, und wir haben ja gesehen, daß es nützliche Verwertung chemischer Vorgänge schon in den ältesten Zeiten gegeben hat, lange bevor von einer chemischen Wissenschaft die Rede sein konnte.

Das zweite wichtige Moment, welches den jetzt zu betrachtenden Abschnitt charakterisiert, ist eben die Aufstellung der Phlogiston-Theorie. Ihr Grundgedanke war, daß alle brennbaren Körper einen Bestandteil enthalten, welcher ihnen die Brennbarkeit erteilt, und welcher bei der Verbrennung entweicht, so daß dem Verbrennungsprodukte die Brennbarkeit abgeht. Das war der erste Versuch, eine große Anzahl einzelner Tatsachen unter einen gemeinsamen Gesichtspunkt zu bringen, alle diejenigen, welche wir jetzt unter dem Begriff der Oxydation zusammenfassen; also nicht nur die Verbrennung unter Feuererscheinung, sondern z. B. auch die Oxydation der Metalle bei mäßigeren Temperaturen, welche damals als Verkalkung bezeichnet wurde. Die Phlogiston-Theorie leistete alles, was man bei dem damaligen Stande der Kenntnisse von ihr

verlangen konnte. Vor allem gab sie die Anregung, ihre Berechtigung an der Erfahrung zu prüfen, und wurde so Veranlassung zu wichtigen experimentellen Arbeiten; sie war also fruchtbar, und darin lag ihr Wert für den Fortschritt der Wissenschaft. — In einem andern Punkte lag ihre Schwäche. Die Arbeiten der Phlogistiker berücksichtigten fast ausschließlich die qualitative Seite chemischer Vorgänge. Zwar einzelne quantitative Feststellungen hatte man schon gemacht, wie z. B. die bereits erwähnte Gewichtszunahme beim Übergange von Blei in Mennige. Aber sie waren wenig zahlreich und man schenkte ihnen nur geringe Beachtung. Als man auf die Wichtigkeit gerade dieser Seite der chemischen Erscheinungen aufmerksam wurde, da war es bald mit der Herrschaft der Phlogiston-Theorie zu Ende: L a v o i s i e r setzte an ihre Stelle die noch heute gültige Theorie der Oxydation, welche zwar von den Vertretern der alten Schule bekämpft wurde, aber schließlich den Sieg davon getragen hat.

Noch ein dritter Punkt ist besonders charakteristisch für das Zeitalter der Phlogiston-Theorie, obwohl er mit dieser selbst in keinem direkten Zusammenhange steht: die Auffassung von der Natur der Elemente. Wir sahen, wie die Alchemisten die vier Elemente des A r i s t o t e l e s beseitigt hatten, und an ihre Stelle meist die drei, Quecksilber, Schwefel und Salz setzten. Aber in dem einen Punkte stimmten sie mit A r i s t o t e l e s überein, daß auch ihren Elementen keine stoffliche Existenz zugeschrieben wurde, sie sollten nur die Vertreter gewisser Eigenschaften der an sich eigenschaftslosen Materie, und mit den Stoffen gleichen Namens nicht zu verwechseln sein. — Dieser Auffassung trat der große englische Naturforscher R o b e r t B o y l e entgegen, der als chemische Elemente die wahren stofflichen Bestandteile der Körperwelt betrachtete.[15]) Er meinte, man solle sich nicht um die vermuteten Urbestandteile der Materie kümmern, über welche verschiedene Ansichten zulässig seien, sondern seine Aufmerksamkeit auf die Bestandteile richten, welche man wirklich abscheiden könne. Wenn diese nicht weiter zerlegbar seien, so solle man sie Elemente nennen. Daraus aber ergab sich als eine wichtige Aufgabe der Chemie, die Zusammen-

[15]) Wie neuerdings bekannt wurde, hat denselben Gedanken schon vor ihm der Hamburger Rektor J u n g i u s ausgesprochen, der ihn aber nicht zur Geltung zu bringen vermochte.

setzung der Körperwelt zu ermitteln. In Boyles Schriften findet sich kein Verzeichnis der Stoffe, die er als Elemente betrachtete. Doch hielt er das Feuer für ein Element, und zwar für ein wägbares; vom Schwefel war es ihm zweifelhaft, er hielt es für möglich, daß er aus Schwefelsäure und einem verbrennlichen Stoff bestehe. Auch die Metalle betrachtete er als Elemente, erkannte aber die Möglichkeit an, sie ineinander zu verwandeln.

Bevor wir in die Entwicklung der Chemie während des phlogistischen Zeitalters näher eintreten, ist noch eines Mannes zu gedenken, dessen Bedeutung für alle Zweige menschlichen Wissens drei Jahrhunderte lang nicht hoch genug gestellt werden konnte:

Francis Bacon von Verulam, geboren zu London 1561 als Sohn des Nicolas Bacon, Groß-Siegelbewahrers der Königin Elisabeth von England, gestorben 1626 als Viscount of St. Albany. Er hat es bis zum Lordkanzler gebracht, erlitt aber in den letzten Lebensjahren infolge seines unlauteren Charakters einen argen moralischen Schiffbruch.

Baco v. Verulam, wie er gewöhnlich kurz genannt wird, hat sehr zahlreiche Schriften verfaßt, in denen er die Scholastik, welche die Naturerscheinungen durch Schlußfolgerungen aus wenigen allgemeinen Prinzipien heraus erklären wollte, heftig bekämpft. Er setzt dieser Art des Wissenschaftsbetriebs die empirische Methode entgegen, welche durch Beobachtung und Versuch zur Erkenntnis strebt. Daraufhin wurde er denn als der Begründer wahrer Naturwissenschaft gefeiert und allgemein anerkannt; und er hat sich solches Lob auch reichlich selbst gespendet.

Dieser Ruhm hat aber neuerer gründlicher Prüfung nicht standgehalten. Im Jahre 1863 hat Liebig seine Werke einer geradezu vernichtenden Kritik unterzogen.[16]) Er zeigt, daß Bacons Schriften größtenteils aus Werken anderer, und ohne alle Kritik zusammengetragen sind. Viele der darin enthaltenen Angaben sind ganz unmöglich. Später kommt Edmund v. Lippmann in einer sehr eingehenden Untersuchung im wesentlichen zu dem gleichen Ergebnis.[17]) Er sagt von ihm: „Weder geht von Bacon irgend eine positive Leistung oder Entdeckung aus, noch hat er eine

---

[16]) Reden und Abhandlungen. S. 220. 255. 280.

[17]) Abhandlungen und Vorträge. I. 374.

solche veranlaßt, noch sie zu verstehen gewußt, wenn er sie bei andern vorfand. . . . So wenig also Bacon Aristoteles und die Scholastik stürzte, so wenig hat er auch der Naturerkenntnis eine neue und maßgebende Form verliehen oder ihren Inhalt bereichert; und weder hat er die Methode der Induktion erfunden, noch sie zuerst zutreffend analysiert, noch zuerst ihre richtige Anwendung gezeigt, oder auch nur die von andern gezeigte erfaßt." — In der Tat hat Bacon die großen Entdeckungen der Copernicus, Kepler, Galilei und viele andere völlig verständnislos und wegwerfend beurteilt: Copernicus ist ihm „ein Mann der mathematischen Abstraktionen und Hirngespinste, einer jener neuen Karrenmänner, die die Erde herumtreiben wollen"; Galileis Theorien der Erdbewegung und der Ebbe und Flut nennt er „verrückte und chimärische Hypothesen" usw.

Von der Schärfe seiner eigenen Beobachtung und seines Urteils nur das folgende: „Wasser im Brunnen ist wärmer im Winter als im Sommer, und ebenso Luft im Keller." — „Es ist von den Alten beobachtet worden, daß Salz, welches man in Salzwasser wirft, sich in weniger Zeit löst als in frischem Wasser; der Grund mag sein, weil das Salz, welches bereits im Wasser ist, das neu hinzugefügte hineinzieht." — „Laues Wasser friert schneller als kaltes."

Der ernste wissenschaftliche Geist im phlogistischen Zeitalter gibt sich auch kund durch die Gründung gelehrter Gesellschaften, welche fruchtbare Anregung zu wissenschaftlichen Arbeiten gaben, die sie auch durch Geldmittel unterstützten, und deren Ergebnisse sie in von ihnen herausgegebenen Zeitschriften verbreiteten. Die bedeutendsten von ihnen waren: eine gelehrte Gesellschaft in Florenz, begründet 1648, neu organisiert 1657 als Accademia del Cimento.[18]) — 1652 Leopoldinische Akademie der Naturforscher in Wien, hieß später Academia Caesarea Leopoldino-Carolina Germanica naturae curiosorum; siedelte nach Bonn über, dann nach Jena, Dresden, seit 1878 hat sie ihren Sitz in Halle. — Die Royal Institution in London, 1662 unter Carl II. gegründet, veröffentlicht ihre Arbeiten seit 1666 in den Philosophical Transactions. — Die Academie des sciences in Paris, 1666 unter Ludwig XIV.

[18]) Cimento: Probe, Versuch; also Akademie der experimentellen Wissenschaften.

gegründet. — Die Akademie der Wissenschaften in Berlin, gestiftet 1700 durch Friedrich I., eröffnet 1711.

Unter den hervorragenden Chemikern dieses Zeitabschnittes ist an erster Stelle zu nennen:

Robert Boyle, 1627 zu Lismore in Irland als vierzehnter Sohn des Earl of Cork geboren, erhielt auf dem College in Eton, und dann im väterlichen Hause eine ausgezeichnete Erziehung und machte später längere Reisen in Frankreich, der Schweiz und Italien. Der Ausbruch von Unruhen in seinem Vaterlande nötigte ihn 1643 zur Rückkehr in die Heimat, wo er längere Zeit zurückgezogen lebte, bis es ihm möglich war, sich seinen wissenschaftlichen Studien zu widmen. 1654 ging er nach Oxford und gründete dort eine gelehrte Gesellschaft, aus der später die Royal Society hervorging. 1668 nach London übergesiedelt, wurde er 1680 zum Präsidenten dieser Gesellschaft gewählt und behielt diese Ehrenstellung bis zu seinem Tode im Jahre 1691. Sein reines wissenschaftliches Streben und sein edler Charakter stehen als leuchtendes Beispiel da für alle Zeiten.

Boyle ist den Physikern und Chemikern allgemein bekannt durch die Auffindung des Gesetzes, welches die Beziehung zwischen Druck und Volumen der Gase regelt, und welches 17 Jahre später auch durch den Franzosen Mariotte entdeckt wurde. Es wird deshalb gewöhnlich als Boyle-Mariottesches Gesetz bezeichnet. — Boyles Auffassung von der Natur der Elemente wurde bereits gekennzeichnet. Er hat sie besonders in seinem Werke Chemista scepticus entwickelt und ausführlich begründet. Daraus ergab sich dann weiter eine klare Fassung des Begriffes der chemischen Verbindung. Er sprach es aus, daß bei der chemischen Vereinigung zweier Stoffe ein neuer Körper entsteht, welcher ganz andere Eigenschaften besitzt als seine Bestandteile. So machte er denn auch schon einen scharfen Unterschied zwischen chemischer Verbindung und mechanischem Gemenge. Als Ursache der Vereinigung galt ihm, ebenso wie Glauber die chemische Verwandtschaft, für welche er — wie vorher schon Sylvius de le Boë — das Wort Affinität gebraucht. — Um zu einer Vorstellung über das Zustandekommen chemischer Vorgänge zu gelangen, bildete Boyle eine Korpuskular-Theorie, mit deren Grundgedanken er sich an die Ideen der griechischen Philosophen anlehnte, aber er paßte sie dem von ihm erkannten Wesen

eben der chemischen Vorgänge an. Danach bestehen alle Körper aus kleinsten Teilchen, Korpuskeln. Verbindungen bilden sich durch Aneinanderlagerung der Korpuskeln ihrer Bestandteile; wenn die Korpuskeln des einen Bestandteils einer Verbindung zu denen des andern weniger Anziehung haben als zu denen eines dritten, so erfolgt Umsetzung — wie man sieht, eine Auffassung, die sich im wesentlichen mit der heutigen deckt. Dabei dachte er sich, daß alle Stoffe aus derselben Urmaterie bestehen, und daß ihre Verschiedenheit auf ungleicher Größe, Gestalt, gegenseitiger Lage, Ruhe oder Bewegung der Korpuskeln beruhe.

Auch mit den Verbrennungserscheinungen hat sich Boyle eingehend beschäftigt und manche wertvolle Beobachtung darüber gemacht, aber ein richtiger Einblick in das Wesen dieser Vorgänge war ihm versagt. So bestätigte er die schon früher beobachtete Gewichtsvermehrung der Metalle bei der Kalzination und fügte die Beobachtung hinzu, daß der entstehende Kalk spezifisch leichter ist als das Metall, aus dem er entstanden ist. Er zeigte ferner, daß bei der Verkalkung des Bleis in einem geschlossenen Raume sich das Volumen der in dem Gefäß enthaltenen Luft vermindert; aber er fand nicht die richtige Erklärung für diese Erscheinung. Er vernachlässigte die Absorption der Luft und setzte die Gewichtszunahme des Bleis auf Rechnung eines wägbaren Wärmestoffs, welcher sich nach seiner Meinung während der Kalzination mit dem Blei verbindet. So war ihm auch bekannt, daß Schwefel, im luftleeren Raume erhitzt, sich nicht entzündet, aber er leitet daraus keine weiteren Schlüsse ab.

Dagegen hatte er vielfach genaue Kenntnisse und richtige Begriffe über andere Dinge. So hat er den Gegensatz zwischen Säuren und Alkalien, sowie den Vorgang ihrer Neutralisation klarer erkannt als irgend ein anderer vor ihm, und benutzte schon ihre Reaktion auf Pflanzenfarbstoffe zum Studium dieser Erscheinungen. Er beobachtete die Entstehung einer Säure beim Verbrennen des Phosphors, er unterschied zuerst zwischen Alkalien, die mit Säuren aufbrausen und mit Weingeist gerinnen, und solchen, die es nicht tun, und vieles andere. Seine Beobachtungen über das Verhalten tierischer Stoffe sind unvergleichlich wertvoller als alles, was die Iatrochemiker darüber phantasierten. So untersuchte er die Wirkung der Säuren und Alkalien auf Eiweiß, Blut, Milch usw.

Boyle hat auch die analytische Chemie wesentlich gefördert. Gegenüber der früher ausschließlich gebrauchten Prüfung auf trockenem Wege führte er Untersuchungsmethoden auf nassem Wege ein. Zur Prüfung der sauren oder alkalischen Reaktion dienten ihm mit Pflanzenfarbstoffen getränkte Papiere. Den Nachweis des Ammoniaks lehrte er durch Austreiben aus seinen Verbindungen mittels Kali oder Kalk und der Bildung weißer Nebel mit Säuren. Den Kalk einerseits und die Schwefelsäure andrerseits wies er durch die Schwerlöslichkeit ihrer Verbindung nach, und so vieles andere.

Auch auf technischem Gebiet erwarb er sich Verdienste. Seine Untersuchungsmethoden auf nassem Wege wandte er auch auf das Probieren der Erze an; er gab verbesserte Methoden der Salmiakbereitung, zur Scheidung von Metallen, zur Bereitung von Farben usw. Auch beschäftigte er sich mit der Frage, für welche Operationen Holz durch ein wohlfeileres Brennmaterial wie Torf oder Steinkohlen ersetzt werden könne.

Johann Kunkel, 1630 zu Rendsburg geboren, wo sein Vater als Scheidekünstler und Alchemist am herzoglichen Hofe lebte. Er selbst war ein redlicher Alchemist und diente hauptsächlich den Fürsten, die an die Golderzeugung glaubten, zuletzt in Stockholm, wo er 1702 gestorben ist. Wenn er in die Lage kam, Betrügereien anderer Alchemisten zu durchschauen, so deckte er sie ohne Rücksicht auf. So trat er gegen den Glauben an den Alkahest als allgemeines Lösungs- und Heilmittel auf und geißelte den Verkauf sogenannter Goldtinkturen, welche zu hohen Preisen verkauft wurden und nur aus gewürztem Branntwein bestanden, dem durch einen Zusatz von gebranntem Zucker eine Goldfarbe erteilt war. Ebenso eiferte er gegen den Glauben an eine Palingenesie der Pflanzen und andere Verirrungen der Zeit.

In theoretischer Hinsicht bekämpfte er die Meinungen der Alchemisten über die elementare Zusammensetzung aller Körper und zeigte, daß in den organischen Stoffen kein Quecksilber, in den reinen Metallen kein Schwefel enthalten sein könne. Andererseits aber hielt er daran fest, daß Quecksilber ein Bestandteil aller Metalle sei. Im Zinnober und Spießglanz erkannte er richtig den Schwefelgehalt, leugnete ihn aber im Bleiglanz und Rotgültigerz. Dies ist umso auffallender, da er durch Schmelzen von Schwefel mit Blei und Silber ähnliche Substanzen erhalten hatte. — Von seinen ex-

perimentellen Arbeiten ist wohl am bekanntesten die Gewinnung des Phosphors durch Destillation eingedampften Urins; doch war er nicht der erste Entdecker, sondern wahrscheinlich ein in Hamburg lebender Alchemist namens Brand, der ihn bei seinen Versuchen zur Darstellung des Steins der Weisen erhalten hat.[19])

Johann Joachim Becher, geboren 1635 zu Speyer als Sohn eines Predigers. Durch den dreißigjährigen Krieg wurde der Wohlstand seiner Familie zerstört, und nach dem Tode des Vaters mußte er schon in früher Jugend sich und die Seinen durch Unterricht ernähren. Trotz dieser mißlichen Umstände beschäftigte er sich doch eifrig mit Studien aller Art. Er erlangte schließlich verschiedene Stellungen an fürstlichen Höfen, erst als Leibarzt, später im Verwaltungsdienste, zuletzt in England, wo er die Bergwerke und ihre Betriebe studierte und zu verbessern suchte. Dort ist er 1682 gestorben.

Becher war ein Projektenmacher. Beispielsweise versprach er den Generalstaaten von Holland, ihnen aus dem Meersande große Mengen Goldes herzustellen, und dergl. mehr. Solche Pläne machte er aber nicht in unredlicher Absicht, sondern im guten Glauben an ihre Durchführbarkeit.

Seine theoretischen Ansichten hat Becher hauptsächlich in seinem, 1669 erschienenen Werke Physica subterranea niedergelegt. Nach ihm sind die unterirdischen (unorganischen) Stoffe erdiger Natur, ihre Bestandteile lassen sich auf die einfachen Grunderden zurückführen, die verglasbare, die merkurialische und die brennbare; letztere bezeichnet er als terra pinguis — wie man sieht, eine Abänderung der alchemistischen Betrachtungsweise. Die drei Grunderden sollen in allen Metallen enthalten sein, aber in wechselnden Verhältnissen. Mit Wasser verbunden bilden sie die Salze, durch diese Verbindung entsteht auch eine Ursäure, acidum primigenium, die in allen Säuren enthalten sei und ihnen die sauren Eigenschaften erteile. Die Brennbarkeit beruhe auf der Anwesenheit der terra pinguis, welche bei der Verbrennung ausgetrieben wird. Hiermit legte er den Grund zu der phlogistischen Theorie, die dann von Stahl weiter entwickelt wurde.

---

[19]) Vergl. Palet, Chem. Zentralbl., **1918**, II, 1007; Peters, ebenda, **1919**, III, 111

J o h n M a y o w, geboren 1645 in der Grafschaft Cornwall, ließ sich als praktischer Arzt in Bath nieder, wo er schon 1679 gestorben ist. Der richtigen Deutung der Verbrennungserscheinungen ist er so nahe gekommen, daß er als ein Vorläufer L a v o i s i e r s gelten muß. Er nahm in der Luft einen Stoff an, der auch im Salpeter vorkomme, und den er deshalb s p i r i t u s n i t r o - a e r e u s nennt. Nach seiner Ansicht sollte jede Verbrennung durch Zutritt dieses Spiritus bedingt sein; das Erlöschen der Flamme im geschlossenen Raum erfolge, wenn der in der vorhandenen Luft enthaltene spiritus nitro-aereus absorbiert sei. Damit ein Körper brenne, genüge es nicht, daß er brennbare Teile enthalte — M a y o w bezeichnet diese als particulae sulfureae —, sondern diese müßten auch den spiritus nitro-aereus vorfinden. Die Verkalkung betrachtet er gleichfalls als eine Wirkung des spiritus nitro-aereus, und spricht es bestimmt aus, daß dieser Vorgang auf einer Verbindung des Metalles mit diesem Spiritus beruhe. So schreibt er auch die Gewichtszunahme bei der Verkalkung dieser Vereinigung zu. — Und das alles hundert Jahre vor der Entdeckung des Sauerstoffs!

N i c o l a u s L e m e r y, 1645 zu Rouen geboren, gestorben 1715, genoß bei seinen Zeitgenossen den Ruf eines ausgezeichneten Chemikers. Dieser gründete sich aber weniger auf bahnbrechende Untersuchungen, als auf seine Lehrgabe. Er veröffentlichte 1675 unter dem Titel Cours de chymie ein Lehrbuch, das während seinen Lebzeiten in 13 Auflagen erschien und auch in viele fremde Sprachen übersetzt wurde. Durch dieses hat er viel zur Verbreitung chemischer Kenntnisse beigetragen.

W i l h e l m H o m b e r g stammte aus einer sächsischen Familie, wurde aber 1652 zu Batavia geboren. Ursprünglich Jurist, wurde er durch O t t o v. G u e r i c k e zum naturwissenschaftlichen Studium angeregt und wurde schließlich Arzt. Er starb 1715. — H o m b e r g hat viele einzelne Beobachtungen gemacht; theoretisch stand er aber im wesentlichen noch auf dem Standpunkte der Alchemisten. Von seinen experimentellen Arbeiten sei erwähnt, daß er die Mengenverhältnisse zu bestimmen suchte, in denen sich Säure und Alkali zu Salz verbinden.

Wir kommen jetzt zu dem Lebenswerke des Mannes, der der Chemie während eines Jahrhunderts die Forschungswege gewiesen hat:

Georg Ernst Stahl, 1660 zu Ansbach geboren, studierte in Jena und wurde 1687 Leibarzt des Herzogs Johann Ernst von Sachsen-Weimar. Nach Errichtung der Universität Halle im Jahre 1693 wurde er daselbst zweiter Professor der Medizin (neben Friedr. Hoffmann). Hier bildete er eine große Zahl von Schülern aus, welche später eifrig für die Verbreitung seiner Lehren eintraten. 1716 folgte er einem Rufe als königlicher Leibarzt nach Berlin, wo er 1734 gestorben ist.

Stahl war unbestreitbar der bedeutendste Chemiker seiner Zeit. Sein wissenschaftlicher Charakter war fleckenlos. Uneigennützig hat er eher seinen eigenen Anteil an der Ausbildung einer Lehre verkleinert und den seiner Vorgänger vergrößert, um nur ja den ihrigen nicht zu schmälern. So sagt er bei der Entwickelung der Phlogiston-Theorie: „Becheriana sunt quae profero." — Andrerseits wird ihm dennoch Hochmut und Selbstüberschätzung vorgeworfen, was aber vielleicht nichts anderes war als berechtigtes Selbstgefühl. Seine strenge Wahrheitsliebe ließ ihn Irrtümer offen zugeben und zurücknehmen. In der Jugend Anhänger der Alchemie, überzeugte er sich später von der Ungereimtheit ihrer Lehren und stellte sein früheres Vorurteil selbst als Beispiel hin, wie nur bei geringer Sachkenntnis Zutrauen zur Alchemie bestehen könne.

Stahls Hauptverdienst war die Aufstellung der Phlogiston-Theorie, mit der er an Becher anknüpfte, deren Grundgedanke aber, wenn auch weniger bestimmt, schon von Früheren ausgesprochen war, von keinem aber so klar und folgerichtig wie von Stahl. Nach ihm enthalten alle brennbaren Körper ein und denselben Bestandteil, der ihnen die Eigenschaft der Verbrennlichkeit erteilt. Dieser ist das Phlogiston, dessen Name aus dem griechischen φλόξ, φλογός, die Flamme, φλογιστός, brennbar, gebildet ist, ein Ausdruck, der auch schon vor Stahl, aber in viel unbestimmterem Sinne, gebraucht wurde. Nicht brennbare Körper enthalten kein Phlogiston, leicht verbrennliche dagegen viel, umsomehr, je leichter verbrennlich sie sind. Verbrennung und Verkalkung der Metalle ist Abscheidung des Phlogistons, das Produkt der Verbrennung war in dem brennbaren Körper mit Phlogiston verbunden. So sind die Metalle Verbindungen ihrer Kalke mit Phlogiston, der Phosphor von Phosphorsäure, der Schwefel von Schwefelsäure mit Phlogiston. Wird ein phlogistonfreier Körper mit einem an Phlogiston reichen erhitzt, so gibt dieser Phlogiston an jenen ab. Daher

die Gewinnung regulinischer Metalle durch Erhitzen ihrer Kalke mit der an Phlogiston reichen Kohle. Was wir heute Oxydation nennen, ist also Verlust von Phlogiston, Reduktion Aufnahme desselben. — Daß die Metalle, welche bei der Verkalkung Phlogiston verlieren sollten, dabei an Gewicht zunehmen, wußte er wohl, ebenso, daß sie bei der Wiederherstellung aus dem Kalke wieder an Gewicht verlieren. Er schrieb diese Gewichtsveränderung der Aufnahme oder dem Verlust an ponderabler Feuermaterie zu, es war ihm also nur eine Begleiterscheinung der ihn interessierenden Vorgänge.

Auch andere Erscheinungen bringt Stahl mit dem Phlogiston in Beziehung, wie z. B. die Farbe. Wenn er freilich behauptet, Metalle verbinden sich nur mit Säuren, wenn sie einen Gehalt an Phlogiston besitzen — also im regulinischen Zustande — so ist er damit im Irrtum. Er begründet es damit, daß ausgebrannte Metallkalke, wie stark geglühtes Eisenoxyd, von Säuren nicht angegriffen werden. Daß dies auf einem Übergang des Oxyds in eine schwer lösliche Modifikation beruht, konnte er freilich nicht wissen.

Stahl hatte auch schon richtige Begriffe über die Reihenfolge der Metalle in ihrer Verwandtschaft zum Schwefel und zu den Säuren. Er stellte fest, daß Schwefel durch Antimon vom Quecksilber getrennt wird, durch Blei vom Silber, durch Kupfer vom Blei, durch Eisen vom Kupfer. — Zink wird, wie er sich ausdrückt, am leichtesten von scharfen Salzen (Säuren) angegriffen, nächst ihm Eisen, Kupfer, Blei und Zinn, Quecksilber, Silber. Für die Verwandtschaft der Säuren zu Alkali betont er, daß Vitriolöl die Salpetersäure austreibt, diese aber die Salzsäure. Auch hat er schon bemerkt, daß die Verwandtschaftserscheinungen bei höherer und bei niederer Temperatur einander zuweilen entgegengesetzt sind. — Von einzelnen Entdeckungen sei angeführt, daß er zuerst die Natur des bei der Verbrennung des Schwefels entstehenden Gases richtig erkannte. Er zeigte, daß es eine schwache Säure sei, eine phlogistisierte (d. h. sauerstoffärmere) Schwefelsäure. Er weist darauf hin, daß im Kochsalz ein eigenes Alkali stecke, dessen Verbindung mit Salpetersäure er durch die Kristallform von gewöhnlichem Salpeter unterscheidet. — Für seine Verbrennungstheorie war es von Wichtigkeit, daß er aus den Salzen der Schwefelsäure den Schwefel wieder herzustellen vermochte: er glühte schwefelsaures Alkali mit Kohle, um der Säure Phlogiston zuzuführen, und fällte die entstandene Schwefelleber mit Essigsäure.

F r i e d r i c h H o f f m a n n , geboren 1660 in Halle, studierte Medizin und hielt schon 1681 kurze Zeit Vorlesungen über Chemie in Jena. 1693 wurde er bei der Gründung der Universität Halle an derselben erster Professor der Medizin, und entfaltete in dieser Stellung 48 Jahre lang eine hervorragende Tätigkeit. Er veranlaßte die Berufung S t a h l s nach Halle. 1742 starb er, 82 Jahre alt.

H o f f m a n n trat als Arzt den Übertreibungen der Iatrochemiker entgegen, er widerlegte ihre Ansicht, daß alle Krankheiten durch Vorwalten der Säure oder des Laugensalzes im Körper verursacht werden. Über die Verbrennung hatte er bis zu einem gewissen Grade ähnliche Ansichten wie S t a h l , wich aber teilweise von ihnen ab. Er zeigte, daß Bittererde (Magnesia) und Alaunerde (Tonerde), die man bis dahin für wesentlich identisch mit Kalkerde hielt, von dieser verschieden sind. Die Mineralwässer teilte er zuerst nach ihrem chemischen Charakter in alkalische, eisenhaltige, Bitterwässer und Salzwässer ein. Im seidlitzer Mineralwasser entdeckte er das Bittersalz. Für die Bereitung des Salpeter- und Schwefeläthers[20]) gab er verbesserte Vorschriften und führte die Mischung des letzteren mit Weingeist in den Arzneischatz ein: sie ist noch jetzt als H o f f m a n n sche Tropfen bekannt.

H e r m a n n B o e r h a v e , geboren 1668 in Voorhout bei Leyden, war ursprünglich zum Geistlichen bestimmt, glaubte aber als Anhänger S p i n o z a s keine Aussicht auf kirchliche Anstellung zu haben und wandte sich deshalb der Heilkunde zu. 1702 wurde er als Professor der Medizin nach Leyden berufen und übernahm daselbst später auch die Professuren der Chemie und Botanik. Sein Ruhm als Arzt verbreitete sich bald über ganz Europa. Gestorben 1738. — Durch seine Schriften trug er wirksam dazu bei, einem richtigen Verständnis für das Verhältnis der Chemie zur Medizin Geltung zu verschaffen. Gegen die Alchemie trat er nicht entschieden auf, widerlegte aber einzelne ihrer Behauptungen durch sorgfältige Versuche. So galt es den Alchemisten als ausgemacht, daß Quecksilber durch lange anhaltendes, mäßiges Erwärmen, ohne irgend einen fremden Zusatz, in ein fixes Metall verwandelt werden könne. B o e r h a v e hielt Quecksilber 15 Jahre lang bei wenig erhöhter Temperatur, ohne daß die behauptete Umwandlung eingetreten wäre.

---

[20]) Gewöhnlicher Äther; wurde früher so genannt, weil man ihn nach seiner Darstellung für schwefelhaltig hielt.

Ebenso widerlegte er die Angabe der Alchemisten, daß sich Quecksilber durch oft wiederholte Destillationen in einen viel flüchtigeren Körper von besonderen Eigenschaften verwandele. Er destillierte reines Quecksilber 500 mal, und fand, daß es sich dabei nicht veränderte. — Die Ansichten Stahls über die Verbrennung ließ er unberücksichtigt. Aber er hält den Schwefel für eine Verbindung von Schwefelsäure mit einem verbrennlichen Stoff — von ihm pabulum ignis, Nahrung der Flamme, genannt — zugleich aber tritt er der Meinung entgegen, daß die Metallkalke die in den Metallen enthaltenen erdigen Bestandteile seien.

Nach dem Tode Stahls breitete sich dessen Lehre immer weiter aus, zunächst in Deutschland, dann aber auch in den andern Ländern, so daß für die nächsten Jahrzehnte die Phlogiston-Theorie die herrschende wurde. Großer Blüte erfreute sich damals die Chemie in Berlin, wo eine Reihe ausgezeichneter Chemiker wirkte.[21]) Von ihnen können hier nur die beiden folgenden genannt werden.

Johann Heinrich Pott, geboren 1692 zu Halberstadt, studierte in Halle unter Stahl und Hoffmann Chemie und wurde 1737 Professor der Chemie an der medizinisch-chirurgischen Bildungsanstalt in Berlin. Er starb 1777. Ein geschickter Experimentator und eifriger Anhänger der phlogistischen Lehre, war er in seinen theoretischen Betrachtungen weniger glücklich. Von seinen praktischen Arbeiten sei erwähnt, daß er als einer der ersten die damals vielfach angenommene Umwandlung des Wassers in Erde widerlegte; auch erkannte er richtig die wahre Natur der Bernsteinsäure, welche bis dahin unter dem Namen Bernsteinsalz bald für flüchtiges Alkali, bald für Mineralsäure gehalten wurde. Infolge einer Aufforderung des Königs von Preußen, die Zusammensetzung des Meißener Porzellans zu ermitteln, prüfte er das Verhalten der verschiedensten Stoffe bei hohen Temperaturen. Mehr als dreißigtausend Versuche soll er angestellt haben, durch welche er die Kenntnis vom Verhalten der erdigen Stoffe im Feuer wesentlich bereicherte.

Andreas Sigismund Marggraf wurde 1709 zu Berlin als Sohn des Hofapothekers Marggraf geboren. In Anerkennung seiner ausgezeichneten chemischen Arbeiten wurde er Mitglied der

[21]) Ausführliches darüber in A. W. Hofmann, Chemische Erinnerungen aus der berliner Vergangenheit, Berlin 1882.

Berliner Akademie und 1760 Direktor der physikalischen Klasse derselben. Wegen seines Charakters wie seiner wissenschaftlichen Leistungen stand er in hohem Ansehen. Er starb nach langjährigem Siechtum 1782. — Von seinen Arbeiten hat ihn am berühmtesten gemacht der Nachweis des Zuckers in der Runkelrübe und andern einheimischen Pflanzen, welcher die Grundlage der Rübenzucker-Industrie geworden ist. — Den Unterschied der Bittererde und Alaunerde von Kalkerde wies er schärfer nach, als dies vor ihm Friedrich Hoffmann getan hatte; zugleich gab er an, welche Mineralien diese Erden in größerer Menge enthalten. Auch zur schärferen Charakterisierung des Natrons und seiner Verschiedenheit vom Kali hat er wesentlich beigetragen. So beobachtete er auch schon die eigentümliche Flammenfärbung ihrer Salze, sowie die Fällung der Kaliumsalze durch Platinchlorid. Den Gips erkannte er als Verbindung von Kalkerde, Schwefelsäure und Wasser. — Die damals herrschende Meinung, Silber ließe sich nicht mit vegetabilischen Säuren verbinden, widerlegte er, indem er nachwies, daß die Verbindung erfolgt, wenn das Silber sich im verkalkten Zustande befindet. — Die Darstellung des Phosphors aus Urin hat er wesentlich verbessert; sein Verfahren blieb das beste bis zum Nachweise des Phosphorgehaltes in den Knochen durch Scheele. Er entdeckte die Anhydride der Phosphorsäure und Schwefelsäure, und hat auch sonst viele wichtige Entdeckungen gemacht, deren Aufzählung hier zu weit führen würde. In anderen Dingen war er weniger glücklich. So kam er der Entdeckung des Mangans, des Baryums und des Fluors sehr nahe, ohne daß sie ihm geglückt wären. — An der phlogistischen Lehre hielt er fest, und ließ sich darin auch durch die Erkenntnis nicht irre machen, daß der Phosphor bei der Verbrennung an Gewicht zunimmt.

Stephan Francois Geoffroy (zum Unterschied von seinem jüngeren Bruder der ältere genannt) wurde 1672 zu Paris geboren. Ursprünglich Apotheker, widmete er sich später der Medizin und Chemie. Nach längeren Reisen wurde er 1707 Professor der Chemie am Jardin des plantes in Paris, 1709 am College royal. Gestorben 1731.

Geoffroy stand hinsichtlich der Verbrennungserscheinungen ungefähr auf dem Standpunkte Stahls, den Schwefel betrachtete er als Verbindung von Schwefelsäure und brennbarem Stoff, die Metalle als Verbindungen eines solchen mit einer erdigen Grundlage.

In der Holzasche hatte er Eisen nachgewiesen und glaubte, daß es bei der Einäscherung künstlich gebildet sei. Ähnliche Fehlschlüsse zog er auch aus anderen Versuchen. — Viel wichtiger aber sind seine Untersuchungen über die chemische Verwandtschaft, durch welche er einen tiefgreifenden Einfluß ausgeübt hat. Nach ihrem verschiedenen Verwandtschaftsgrade zu ein und demselben Stoffe ordnete er die Körper in Tabellen, z. B.:

Schwefelsäure	Schwefel	Fixes Alkali
Öliges Prinzip[22])	Fixes Alkali	Schwefelsäure
Fixes Alkali	Eisen	Salpetersäure
Flüchtiges Alkali	Kupfer	Salzsäure
Absorbierende Erden[23])	Blei	Essig
Eisen	Silber	Schwefel
Kupfer	Antimon	
Silber	Quecksilber	
	Gold	

Diese Tafeln wurden später vielfach verbessert und erweitert, am weitgehendsten und wirksamsten von Bergman, bis die Verwandtschaftslehre durch Berthollet eine grundsätzlich andere Beleuchtung erhielt; völlige Klarheit wurde freilich erst viel später durch Aufstellung des Massenwirkungsgesetzes geschaffen.

Henri Louis Duhamel de Monceau, geboren 1700 zu Paris, gestorben 1781, hat besonders den Unterschied zwischen Kali und Natron noch schärfer bewiesen und zuerst Vorschläge zur künstlichen Darstellung von Soda aus Steinsalz gemacht.

Guillaume François Rouelle, geboren 1703 zu Mathieu bei Caën, gestorben 1770, hat den Begriff der Salze als Verbindungen von Säuren und Basen noch schärfer ausgebildet und auch schon zwischen neutralen, sauren und basischen Salzen unterschieden. Er gab zuerst die frühere Ansicht auf, daß jedes Salz leichtlöslich und geschmackerregend sein müsse; so rechnete er auch Calomel und Hornblei (Bleichlorid) zu den Salzen. —

[22]) Phlogiston.

[23]) Dieselben die später alkalische Erden genannt wurden, von denen damals nur „Kalk"- und „Bittererde" bekannt waren. Absorbierend soviel wie neutralisierend, weil sie sich, im Gegensatze zur „Kieselerde", mit Säuren zu Salzen vereinigen können.

Auch entdeckte er den Harnstoff. — Rouelle hat Lavoisier in die Chemie eingeführt.

Joseph Black war schottischer Herkunft, wurde jedoch 1728 zu Bordeaux geboren. Er studierte in Glasgow und Edinburg Medizin und machte sich schon bald durch ausgezeichnete chemische Arbeiten bekannt. 1756 wurde er Professor der Chemie in Glasgow, 1766 in Edinburg, wo er 1799 gestorben ist.

Blacks Hauptverdienst liegt in seinen klassischen Untersuchungen über die Ursache der Kaustizität bei den ätzenden Alkalien und beim Kalk, aus denen die nähere Kenntnis der Kohlensäure hervorgegangen ist. Vor ihm hielt man die milden Alkalien (Soda und Pottasche) für einfache Körper, ätzend würden sie durch Verbindung mit Feuerstoff; der Kalk werde beim Brennen kaustisch durch Aufnahme von Feuermaterie, welche sich dann vom Kalk auf die milden Alkalien übertragen lasse. Black widerlegte diese Ansichten und setzte an ihre Stelle die richtige. Er zeigte, daß die milden Alkalien nicht einfache Körper sind, sondern Verbindungen, daß die Kaustizität ihnen nicht durch Verbindung mit einem Feuerstoff erteilt wird, sondern durch Entziehung einer Substanz — der Kohlensäure. Er stellte fest, daß nichtätzender Kalk beim Übergang in ätzenden an Gewicht verliert, daß die milden Alkalien mit Säuren aufbrausen und daß sich dabei dieselbe Luftart entwickelt, welche auch beim Brennen des Kalks entweicht. Diese nannte er fixe Luft, weil sie, im Gegensatze zu gewöhnlicher Luft, von den ätzenden Alkalien fixiert wird. So erkannte er auch richtig, daß beim Ätzendmachen der Alkalien durch Kalk die fixe Luft von jenen auf diesen übergeht; und ferner, daß dieselbe fixe Luft sich bei der Verbrennung von Kohle, bei der Atmung und bei der Gärung bildet.

Black war ursprünglich ein Anhänger der Phlogiston-Theorie. Als aber Lavoisier die Aufmerksamkeit auf die Wichtigkeit quantitativer Bestimmungen richtete, mußte Black, der selbst solche Bestimmungen ausgeführt und aus ihnen schwerwiegende Schlüsse gezogen hatte, dadurch mächtig angeregt werden. So schloß er sich der neuen Lehre unumwunden an.

Black hat auch der Physik durch die Entdeckung der latenten Schmelz- und Verdampfungswärme einen wichtigen Dienst geleistet.

Henry Cavendish, als Physiker berühmt durch seine Feststellung der mittleren Erddichte, wurde am 10. Oktober 1731 zu London geboren. Obwohl Erbe eines großen Reichtums, lebte er sehr zurückgezogen, fast stets in London, wo er am 24. Februar 1810 im 79. Lebensjahre gestorben ist.

Cavendishs chemische Untersuchungen beziehen sich fast ausschließlich auf die Gase. Damals zweifelten noch viele an der Existenz verschiedener Luftarten. Cavendish zeigte zunächst, daß die fixe Luft Blacks von der gewöhnlichen Luft unzweifelhaft verschieden ist, und dasselbe bewies er für das Wasserstoffgas. Er stellte es dar durch Auflösen von Metallen in verdünnter Schwefelsäure, und fand es bedeutend spezifisch leichter als atmosphärische Luft. Er beobachtete, daß Wasserstoff, während er selbst brennbar ist, die Verbrennung und Atmung nicht unterhält. Auch die explosiven Eigenschaften seiner Mischung mit Luft hat er entdeckt, und stellte fest, daß gleiche Gewichte verschiedener Metalle mit Schwefelsäure verschiedene Mengen Wasserstoff entwickeln. Dabei bemerkte er, daß konzentrierte Schwefelsäure kalt die Metalle nicht angreift, beim Erhitzen aber damit eine vom Wasserstoff verschiedene Gasart liefert (schweflige Säure).

Eine andere wichtige Arbeit Cavendishs betraf die atmosphärische Luft, deren unveränderliche Zusammensetzung er zuerst bewiesen hat. In seinen, 1784 und 1785 unter dem Titel Experiments on air veröffentlichten Untersuchungen ermittelte er, welche Veränderungen die Luft erleidet, wenn Körper in ihr verbrennen. — Er entdeckte vor allem die Zusammensetzung des Wassers, das er durch Verbrennung von Wasserstoff mit Sauerstoff erhielt. Beim Durchschlagen elektrischer Funken durch ein Gemenge von Luft mit überschüssigem Sauerstoff über Kalilauge blieb ihm ein nicht absorbierbarer Rest, der sich nicht in Salpeter überführen ließ, und welcher nichts anderes war als das heutige Argon. Dieses hat also Cavendish schon über 100 Jahre vor der Entdeckung durch Ramsay in Händen gehabt.

Angesichts dieser ausgezeichneten experimentellen Arbeiten, welche zu den stärksten Stützen der Anschauungen Lavoisiers wurden, ist es erstaunlich, daß Cavendish sich diesen durchaus nicht anschließen wollte. Den Wasserstoff hielt er schließlich für Phlogiston in der reinsten Form, den Sauerstoff erklärte er für dephlogistisiertes Wasser. Die Bildung des Wassers aus beiden

komme durch Zutritt von Phlogiston (Wasserstoff) zum dephlogistisierten Wasser (Sauerstoff) zustande. Hiernach sollte also das unverbrennliche Wasser doch phlogistonhaltig sein!

Joseph Priestley, den 13. März 1733 in Fieldheat bei Leeds geboren, wurde Prediger, führte aber ein unstetes Leben in wechselnden Stellungen und sah sich 1795 genötigt, nach Amerika auszuwandern, wo er am 6. Februar 1804 gestorben ist. Die Naturwissenschaften betrieb er als Dilettant mit großem Erfolge, obwohl nicht immer mit vollkommener Gründlichkeit. Seine größte Entdeckung war die des Sauerstoffs, den er 1774 durch Erhitzen von Quecksilberoxyd darstellte. Er erkannte seine wichtigsten Eigenschaften, und ihn selbst als Bestandteil der Luft, welcher das Verbrennen und Atmen lebhafter und länger unterhält als ein gleiches Volum Luft. Auch bemerkte er, daß dieser Anteil der Luft beim Atmen auf das Blut wirkt und ihm die lebhaft rote Farbe erteilt. Ferner entdeckte er die Ausscheidung des Sauerstoffs durch die Pflanzen und schloß ganz richtig auf das in der Natur bestehende Gleichgewicht zwischen diesem Vorgang und der Atmung der Tiere.

Priestley entdeckte auch noch das Kohlenoxyd, Stickoxyd, das schwefligsaure, salzsaure, das Ammoniak- und Fluorsilicium-Gas. Zum Auffangen der in Wasser leicht löslichen Gase wandte er zuerst Quecksilber als Sperrflüssigkeit an.

Wie schon früher bemerkt, hielt er, trotz seiner Entdeckung des Sauerstoffs, hartnäckig an der phlogistischen Lehre fest, und suchte ihr alle seine Entdeckungen anzupassen. So nannte er den Sauerstoff dephlogistisierte Luft, den Stickstoff mit Phlogiston gesättigte Luft; die atmosphärische Luft ist ihm mit Phlogiston teilweise gesättigte Luft. Das ist wieder schwer zu verstehen, da hiernach ja die Luft brennbar sein müßte, und der Stickstoff noch mehr.

Torbern Bergman, geboren 1735 zu Katharinaberg in Westgothland, studierte Mathematik und Naturwissenschaften, wurde 1761 Professor der Mathematik in Upsala, 1767 an derselben Universität Professor der Chemie. 1776 suchte ihn Friedrich der Große für die Berliner Akademie zu gewinnen, er konnte sich aber nicht entschließen, sein Vaterland zu verlassen. Später litt seine Gesundheit, und 1784 ist er im 49. Lebensjahre gestorben.

Bergmans Bemühungen waren zunächst auf Vervollkommnung analytischer Methoden gerichtet, und er hat auf

diesem Gebiete bahnbrechend gewirkt. Die Untersuchung auf nassem Wege, die von B o y l e angebahnt war, hat er weiter entwickelt, und sie besonders auf die quantitative Analyse ausgedehnt. Er studierte eingehend die Wirkung der einzelnen Reagentien und gab schon einen bestimmten Gang der Analyse an. Der quantitativen Analyse wies er noch besonders dadurch neue Wege, daß er zuerst die einzelnen Bestandteile, statt sie als solche zu isolieren, in Verbindungen von bekannter Zusammensetzung überführte und sie in dieser Form bestimmte. — Auch die Aufschließung unlöslicher Stoffe durch Schmelzen mit ätzendem oder kohlensaurem Alkali rührt von ihm her. — Die Bestimmung der Mineralien förderte er durch vielseitige Anwendung des Lötrohrs, und machte besonders auf die verschiedene Wirkung der äußeren und inneren Lötrohrflamme aufmerksam. — Obwohl seine quantitativen Bestimmungen nicht einmal sehr genau waren, muß er doch als einer der Begründer der analytischen Chemie anerkannt werden. So hat er denn auch durch seine Analysen viele einzelne Entdeckungen gemacht. Er ermittelte die verschiedenen Mengen Kohlenstoff im G u ß e i s e n, S t a h l und S c h m i e d e e i s e n, erkannte den B r e c h w e i n s t e i n als Doppelsalz von Weinsäure, Kali und Antimon, das B l e i w e i ß, das früher auf Grund seiner Bereitung für ein essigsaures Salz gehalten wurde, als kohlensaures Blei, usw. — Auch mit der K o h l e n s ä u r e beschäftigte er sich; er charakterisierte sie zuerst als eine wahre Säure, bestimmte ihre Dichte und wies ihre Anwesenheit in der Luft nach.

Von besonderer Wichtigkeit sind B e r g m a n s Arbeiten über die V e r w a n d t s c h a f t, die er aber nicht mit diesem Wort, sondern als attractio, Anziehung, bezeichnete. Er folgte da dem von S t a h l und G e o f f r o y eingeschlagenen Wege, untersuchte aber eine viel größere Anzahl von Körpern in ihrer wechselseitigen Umsetzung, und hat nicht weniger als 59 Verwandtschaftstabellen aufgestellt. Dabei bemerkte er schon den Einfluß der Temperatur auf diese Erscheinungen, was ihn veranlaßte, für die Umsetzungen auf nassem und auf trockenem Wege verschiedene Tafeln zu entwerfen. Er unterschied auch eine attractio simplex, was mit e i n f a c h e r W a h l v e r w a n d t s c h a f t übersetzt wurde, und eine attractio duplex, d o p p e l t e W a h l v e r w a n d t s c h a f t. Als Beispiele seiner Tafeln für die einfache Wahlverwandtschaft mögen die folgenden dienen:

Schwefelsäure		Kali	
auf nassem Wege	auf trocknem Wege	auf nassem Wege	auf trocknem Wege
Baryterde	Phlogiston	Schwefelsäure	Phosphorsäure
Kali u. Natron	Baryt	Salpetersäure	Boraxsäure
Ammoniak	Kali	Salzsäure	Arseniksäure
Tonerde	Natron	Phosphorsäure	Schwefelsäure
Zinkoxyd	Kalkerde	Arseniksäure	Salpetersäure
Eisenoxyd	Bittererde	Essigsäure	Salzsäure
Bleioxyd	Metalloxyde	Boraxsäure	Essigsäure
Kupferoxyd	Ammoniak	schweflige Säure	
Quecksilberoxyd	Tonerde	Kohlensäure	
Silberoxyd			

Diese Angaben Bergmans galten als maßgebend bis zum Anfang des 19. Jahrhunderts. Im letzten Viertel des 18. Jahrhunderts war es, wie Herm. Kopp bemerkt, ebenso wichtig bei der Untersuchung eines neu entdeckten Stoffes die Verwandtschaftsreihe für ihn zu bestimmen, wie jetzt das Atomgewicht eines neu entdeckten Elementes.

Bergman war ein Anhänger der Phlogiston-Theorie und blieb es bis zu seinem Ende. Das Phlogiston hielt auch er für identisch mit Wasserstoff. Er kannte die gegenseitige Ausfällung der Metalle aus ihren Lösungen und nahm an, daß das fällende Metall sein Phlogiston an den in der Säure gelösten Metallkalk abgibt. Daraufhin stellte er Versuche an über die Menge eines Metalles, das von einer gewissen Menge eines andern gefällt wird, aber die Ergebnisse waren nicht genau genug, um daraus sichere Schlüsse zu ziehen.

Karl Wilhelm Scheele, einer der größten Chemiker aller Zeiten, der in dem kurzen Leben von nur 43 Jahren mit den bescheidensten, ja dürftigen Hilfsmitteln eine staunenswerte Anzahl der wichtigsten Entdeckungen gemacht hat. Geboren den 9. Dez. 1742 zu Stralsund, in dem damals schwedischen Pommern, trat er 1757 in eine Apotheke zu Gothenburg und beschäftigte sich sogleich eifrig mit chemischen Studien. Er war dann weiter als Apotheker in Malmö und Stockholm tätig und kam 1773 nach Upsala, wo seine außergewöhnlichen Kenntnisse die Aufmerksamkeit der Chemiker auf sich zogen, und wo er bald in ein freundschaftliches Verhältnis zu Bergman trat. 1775 ging er nach der kleinen

schwedischen Stadt Köping, um dort die Verwaltung einer Apotheke zu übernehmen, die 1777 in sein Eigentum überging. Hier starb er am 21. Mai 1786.

Scheeles erste Arbeit handelte von der Weinsteinsäure, wie sie bis in die neuere Zeit genannt wurde, die er 1769 aus dem Weinstein abschied. Man verdankt ihm aber die Entdeckung noch einer ganzen Reihe anderer organischer Säuren: der Äpfelsäure, Zitronensäure, Milchsäure, Schleimsäure, Gallussäure, Harnsäure, Blausäure. Die Oxalsäure, damals Kleesäure genannt, hatte er 1776 durch Oxydation des Zuckers erhalten, und bewies später ihre Identität mit der 1778 von Wiegleb aus dem Kleesalz abgeschiedenen Säure. Das Glycerin — „Ölsüß" — entdeckte er bei der Verseifung von Olivenöl mit Bleiglätte, also bei der Bereitung von Bleipflaster.

Die Gewinnung der Pflanzensäuren aus den Pflanzensäften glückte ihm duch Anwendung des von ihm zuerst eingeschlagenen Weges, indem er die sauren Säfte mit Kreide oder Bleioxyd neutralisierte und die ausfallenden schwerlöslichen Kalk- oder Bleisalze mit Schwefelsäure zersetzte.

Ferner entdeckte er die Wolfram- und Molybdänsäure, und stellte zuerst die Arsensäure im freien Zustande dar.

Mit außerordentlichem Erfolge untersuchte er den Braunstein. In diesem Mineral, welches früher für identisch mit dem Magneteisen gehalten wurde, wies er die Anwesenheit eines besonderen Metalles nach, des Mangans, das er aber im freien Zustande nicht erhalten konnte.[24]) Durch Behandeln des Braunsteins mit Salzsäure entdeckte er das Chlor. Auch die Entdeckung des Sauerstoffs steht in Beziehung zum Braunstein, wie wir gleich sehen werden. Aber noch eine andere wichtige Entdeckung war gewissermaßen ein Nebenprodukt dieser Untersuchung. Die meisten der von Scheele untersuchten Braunsteinproben enthielten den damals noch unbekannten Baryt. Scheele erkannte auch hier einen eigentümlichen Stoff, in dem er der chemischen Analyse ein Reagens zum Nachweis der Schwefelsäure gab, welches den früher hierfür benutzten Kalk an Schärfe weit übertraf. Den Flußspat

[24]) Dies gelang bald darauf einem Schüler Bergmans, Johann Gottlieb Gahn.

charakterisierte er als Verbindung von Kalk mit einer eigentümlichen Säure, die er Flußspatsäure nannte. Da er aber die Zerlegung des Flußspates in gläsernen Destilliergefäßen ausführte, so war seine Flußspatsäure im wesentlichen Siliciumfluorid. — Scheele entdeckte ferner das Vorkommen der Phosphorsäure in den Knochen und erkannte die wahre Natur des Schwefeltrioxyds, das schon Pseudo-Basilius in Händen gehabt und als philosophisches Salz bezeichnet hatte.

Von größter Bedeutung waren Scheeles Untersuchungen über die atmosphärische Luft, welche 1777 gedruckt, aber schon 1774 und 1775 abgeschlossen waren. In abgesperrte Luftvolume brachte er verschiedene Stoffe — Schwefelleberlösung, den feuchten Niederschlag von Eisenvitriol und Kali, Eisenfeile mit Wasser und dergl. — und fand, daß nach einiger Zeit 20—30 % der Luft verschwunden waren. Auch bei der Verbrennung von Phosphor oder Wasserstoff in einem abgesperrten Luftvolum bemerkte er eine Verminderung desselben. Er schloß daraus, daß die Luft aus zwei verschiedenen Flüssigkeiten bestehe, deren eine er, weil sie, wie er bemerkte, die Atmung und Verbrennung nicht unterhielt, verdorbene Luft nannte.[25]) Den andern Bestandteil konnte er aus der Luft nicht abscheiden. Er gewann ihn aber alsbald auf anderm Wege: zuerst durch Überhitzung der Salpetersäure, sodann durch Erhitzen von Braunstein mit Schwefelsäure oder Phosphorsäure, und weiter durch Erhitzen von Salpeter, von Silber-, Gold- und Quecksilberkalk. Da hatte er also den Sauerstoff in Händen, dessen Energie in der Unterhaltung der Verbrennung ihn veranlaßte, dieses Gas als Feuerluft zu bezeichnen. Durch Mischung desselben mit drei Teilen des bei der Verbrennung des Phosphors im geschlossenen Luftraum bleibenden Rückstandes erhielt er ein der gewöhnlichen Luft gleichendes Gemisch.

Wie Priestley so blieb auch Scheele der Phlogiston-Theorie treu, aber seine Stellung zu ihr war doch nicht genau die Stahls. Das Phlogiston hielt er für einen feinen Stoff, etwa wie Wasserstoff, den Sauerstoff dagegen betrachtete er als zusammengesetzt aus einer leichten Materie und Wasser nebst wenig

[25]) Diese, den Stickstoff, hatte schon 2 Jahre vorher Rutherford als Bestandteil der Luft entdeckt.

Phlogiston. Bei der Verbrennung vereinige sich das Phlogiston des brennenden Körpers mit dem salinischen Bestandteil des Sauerstoffs zu Licht und Wärme. Das Phlogiston selbst erklärt er für den Hauptbestandteil der brennbaren Luft (Wasserstoff) und des Lichts. Zuweilen aber versteht er unter Phlogiston den Wasserstoff selbst. Dann wieder bezeichnet er damit nur den Gegensatz zum Sauerstoff, wie auch S t a h l Entziehung von Sauerstoff Phlogistisierung nennt und umgekehrt. Die Zusammensetzung des Wassers aus Wasserstoff und Sauerstoff erkennt er nicht an, sondern erklärt dessen Auftreten bei der Verbrennung von Wasserstoff mit Sauerstoff als Abscheidung des in ihnen vorher enthaltenen Wassers. — Das Chlor nennt er folgerichtig dephlogistisierte, also ihres Wasserstoffs beraubte Salzsäure.

Von technischen Fortschritten während des phlogistischen Zeitalters, soweit sie nicht schon erwähnt wurden, sei hier noch das folgende angeführt.

Dem Alchemisten J o h a n n F r i e d r i c h B ö t t g e r (1685 bis 1719), der am sächsischen Hofe künstliche Erzeugung des Goldes vorspiegelte, gelang statt dessen die Nacherfindung des chinesischen P o r z e l l a n s ; er wurde Direktor der darauf hin gegründeten Meißener Porzellanmanufaktur. Neuerdings wurden Zweifel geltend gemacht, ob B ö t t g e r der wahre Erfinder war, die Frage ist aber nicht völlig geklärt.

Die S a l p e t e r s ä u r e wurde schon in etwas größerem Maßstabe gewonnen. — S c h w e f e l s ä u r e stellte man zuerst im nördlichen Böhmen als rauchende Schwefelsäure aus einem in der Nähe von Pilsen vorkommenden Vitriolschiefer dar; daher der Name V i t r i o l ö l. Die eigentliche Schwefelsäure wurde in England zuerst durch Verbrennen von Schwefel unter Zusatz von etwas Salpeter dargestellt; sie wurde deshalb bis in die neuere Zeit, zum Unterschiede von der rauchenden, als e n g l i s c h e S c h w e f e l s ä u r e bezeichnet. Ursprünglich ließ man die Oxydation der schwefligen Säure sich in Glasballons vollziehen, die aber 1746 durch die Bleikammern ersetzt wurden.

Das Zeitalter Lavoisiers
von 1775 bis zum Ende des 18. Jahrhunderts.

Mit Lavoisier tritt die Chemie in eine neue Epoche, die man wohl das Zeitalter der quantitativen Untersuchungen oder das antiphlogistische Zeitalter genannt hat. Die letztere Bezeichnung erscheint wenig geeignet, weil sie wesentlich negativ ist. Allerdings hat Lavoisier die damals herrschende Phlogiston-Theorie gestürzt, und es ist daher begreiflich, daß die von ihm gegebene Auffassung der Verbrennungserscheinungen von seinen Zeitgenossen als antiphlogistisch bezeichnet wurde. Aber sein Hauptverdienst besteht doch darin, daß er an die Stelle der phlogistischen Lehre etwas besseres gesetzt hat. Die von ihm ausgehende Betrachtungsweise ist ja in der Hauptsache noch die unsrige, und insofern erstreckt sich die von ihm angebahnte Epoche bis in die heutigen Tage. Es würde uns aber sonderbar anmuten, wollte man die Chemie der Jetztzeit als antiphlogistisch charakterisieren.

Der Ausdruck Zeitalter der quantitativen Untersuchungen erscheint schon treffender. In der Tat ist die größere Bedeutung, welche Lavoisier, und seitdem alle Chemiker den mit chemischen Vorgängen verbundenen Gewichtsveränderungen widmeten, das wesentlich unterscheidende Merkmal der neueren Zeit gegenüber den früheren Epochen. Wir sahen ja, daß auch in diesen, besonders in der Zeit der Phlogiston-Theorie einzelne Beobachtungen dieser Art gemacht wurden; aber sie waren eben vereinzelt, man schenkte ihnen meist nur geringe Aufmerksamkeit, oder man betrachtete sie als unwesentliche Nebenerscheinungen. — Dennoch ist auch der Ausdruck Zeitalter der quantitativen Untersuchungen einseitig; schon früher habe ich darauf hingewiesen, daß die Wissenschaft auch der qualitativen Beobachtungen niemals entbehren kann, ja daß gerade diese oft die größten Fortschritte angebahnt haben.

Wollen wir deshalb für die nächste, von Lavoisier ausgehende Epoche einen Namen haben, so werden wir sie als das Zeitalter Lavoisiers bezeichnen.

Antoine Laurent Lavoisier wurde am 16. August 1743 zu Paris geboren. Von seinem sehr wohlhabenden Vater, der selbst ein Freund der Naturwissenschaften war, erhielt er eine ausgezeichnete Erziehung, und widmete sich bald vielseitigen mathematischen und naturwissenschaftlichen Studien. Sein Lehrer in der Chemie war Rouelle. 1764 erwarb er durch eine ausgezeichnete Untersuchung über die rationellste Art der Straßenbeleuchtung einer großen Stadt einen von der Regierung ausgesetzten Preis. Daraufhin wurde er schon 1768 in die Pariser Akademie aufgenommen. — Um seinen wissenschaftlichen Arbeiten ganz ungestört leben zu können, bewarb er sich 1771 um die einträgliche Stelle eines Generalpächters der Steuern, die er auch erhielt. 1776 übernahm er die Leitung der Salpeter- und Pulverfabrikation des Staates, und auch auf andere Weise betätigte er sich erfolgreich und sehr vielseitig im öffentlichen Interesse. So wurde er 1790 Mitglied der Commission des poids et mesures.

Schließlich fiel der große Mann den Stürmen der Revolution zum Opfer. Weder seine wissenschaftlichen Großtaten, die den Ruhm seines Vaterlandes erhöhten, noch die zahlreichen Verdienste seiner öffentlichen Tätigkeit konnten ihn vor dem Schicksal bewahren, das damals so viele ausgezeichnete Männer ereilte. Auf die nichtige Beschuldigung hin, er habe sich als Generalpächter Erpressungen zu Schulden kommen lassen, wurde er 1794 vor Gericht gestellt, Anklage war aber damals gleichbedeutend mit Verurteilung. Als einer seiner Freunde den Mut fand, vor dem Tribunal für ihn einzutreten und auf seine wissenschaftlichen Verdienste hinwies, wurde er mit den Worten abgewiesen: „Nous n'avons plus besoin des savants“. — So fiel sein Haupt am 8. Mai 1794 unter der Guillotine.

Es darf aber nicht verschwiegen werden, daß Lavoisiers Charakter nicht frei von Flecken war, insofern er sich nicht scheute, die Verdienste anderer auf dem von ihm bearbeiteten Gebiete mit Stillschweigen zu übergehen. So die Arbeiten Marggrafs über den Gips, die Cavendishs über die Zusammensetzung des Wassers, und Blacks Versuche über die fixe Luft. Ähnlich verhielt er sich hinsichtlich der Entdeckung des Sauerstoffs.

Eine Gesamtausgabe von Lavoisiers Arbeiten erschien 1862 unter dem Titel: Oeuvres de Lavoisier publiés par les soins du ministre de l'instruction publique.

Lavoisiers erste chemische Arbeiten stehen noch nicht in direkter Beziehung zu den Fragen, die später den vornehmsten Gegenstand seiner Forschung bildeten. Aber eine von ihnen aus dem Jahre 1770 führte ihn schon auf die Wichtigkeit quantitativer Bestimmungen. Es handelte sich um die damals noch vielfach behauptete Umwandlung des Wassers in Erde durch lang andauerndes Erhitzen. Lavoisier erhitzte das Wasser in einem fest verschlossenen Glasgefäße und zeigte, daß das Gewicht des Ganzen sich dabei nicht änderte, das Gefäß aber einen Gewichtsverlust erlitten hatte, welcher dem Gewichte der erhaltenen Erde gleich war. Diese mußte also aus dem Glase stammen. — Einige Jahre später hat Scheele die Frage in demselben Sinne entschieden, aber auf ganz anderm Wege, indem er die ausgeschiedene Erde analysierte. Es ist sehr bezeichnend für die Forschungsrichtung beider, daß der eine das Problem durch quantitative Versuche löste, der andere durch qualitative Analyse.

Sehr bald folgen die ersten Mitteilungen Lavoisiers über Versuche, welche die Verbrennung, Verkalkung und Atmung betreffen. Im Jahre 1772 berichtet er, daß bei der Verbrennung von Schwefel und Phosphor, sowie bei der Verkalkung der Metalle eine Gewichtszunahme stattfindet, unter gleichzeitiger Absorption einer bedeutenden Menge Luft, und daß bei der Reduktion von Bleiglätte durch Kohle umgekehrt ein bedeutendes Volumen Luft entweicht. 1774 vervollständigt er diese Beobachtungen durch Versuche über die Verkalkung des Zinns. Es ist aber sehr bemerkenswert, daß er damals noch durchaus auf dem Standpunkte der phlogistischen Lehre stand und sich ihrer Ausdrucksweise bediente. Erst 1777 trat er bestimmt gegen sie auf. Inzwischen war ihm die Entdeckung des Sauerstoffs durch Priestley bekannt geworden, welche dieser selbst nicht richtig zu deuten wußte. Es ist Lavoisiers bleibendes Verdienst, mit dem Scharfblick des Genius die Rolle des Sauerstoffs durchschaut, und dadurch die große Umwandlung in den Grundlehren der Chemie bewirkt zu haben. Daß er darin seine Vorläufer hatte, nimmt ihm nichts von diesem Verdienst. Keine große Entdeckung ist ohne jede Vorbereitung wie Athene aus dem Haupte des Vater Zeus entsprungen. Wir haben schon Mayow

als einen solchen Vorläufer Lavoisiers kennen gelernt. Zu diesen ist auch der französische Arzt Jean Rey (1583—1645) und der russische Naturforscher M. W. Lomonossow (1711—1765) zu rechnen; und Lavoisiers Landsmann und Zeitgenosse Pierre Bayen (1725—1797) lenkte 1774 die Aufmerksamkeit auf die Reduzierbarkeit des Quecksilberkalks ohne Zusatz eines als phlogistonhaltig betrachteten Stoffes. Aber erst Lavoisier hat den großen Zusammenhang der Dinge richtig erkannt, und er hat es auch verstanden, seine Auffassung gegenüber dem Widerstand der Phlogistiker zur Anerkennung zu bringen.

Bei seinen ersten Versuchen sprach Lavoisier von der Absorption der Luft bei der Verkalkung; welcher Anteil der Luft aufgenommen wird, darüber äußerte er sich noch nicht. Mit der Kenntnis des Sauerstoffs wurde ihm das sofort klar. Und nun folgte Entdeckung auf Entdeckung. 1776 zeigte er, daß der Diamant bei der Verbrennung Kohlensäure liefert; bald darauf stellte er fest, daß durch Verbrennung des Phosphors in einem abgeschlossenen Luftraume ein Fünftel der Luft verbraucht wird und nicht atembare Luft zurückbleibt. 1777 wies er als Verbrennungsprodukte organischer Stoffe Wasser und Kohlensäure nach.

Im folgenden Jahre 1778 verbreitet er sich über die Natur der Säuren. Er erklärt Priestleys „dephlogistisierte Luft" — also Sauerstoff — für einen allen Säuren gemeinsamen Bestandteil, welcher ihre sauren Eigenschaften bedinge. Deshalb bezeichnet er diesen Stoff als principe acidifiant oder principe oxigine.[25a]) Dieses Prinzip sei, mit Wärme und Lichtstoff verbunden, die reinste, oder Priestleys dephlogistisierte Luft, mit Kohle, Schwefel, Salpeterluft, Phosphor bilde es die Kreidesäure, Vitriolsäure, Salpetersäure, Phosphorsäure, mit Metallen die Metallkalke. Auch in den organischen Säuren nahm er dasselbe Prinzip an. Für die Salzsäure konnte er das nicht beweisen, aber der Analogie nach behauptete er, sie bestehe aus Sauerstoff und einem noch unbekannten Körper, den er radical oder base muriatique nannte. (In Frankreich bezeichnete man früher — und gelegentlich noch jetzt — die Salzsäure als acide muriatique, nach dem lateinischen muria, Salz oder Salzlake.)

[25a]) Den Namen oxygène führte er erst 1781 ein.

So glaubte er denn auch, bei der Verbrennung der durch Einwirkung von Metallen auf wässerige Säuren entstehenden brennbaren Luft müsse eine Säure entstehen, die er aber vergebens zu erhalten suchte. Nach der Entdeckung der Zusammensetzung des Wassers durch Cavendish, die dieser noch phlogistisch deutete, war ihm sofort der Zusammenhang der Sache klar, und er erklärte, daß das Wasser nicht ein einfacher Körper sei, sondern eine Verbindung von Wasserstoff und Sauerstoff.[26]) So konnte er auch für die Zerlegung des Wasserdampfes beim Leiten über glühendes Eisen und für die Wasserbildung bei der Reduktion der Metalloxyde durch Wasserstoff die richtige Erklärung geben. Die Entwickelung des mit dem Phlogiston identifizierten Wasserstoffs beim Auflösen von Metallen in verdünnten Säuren war den Phlogistikern eine Bestätigung des Phlogistongehaltes der Metalle. Auch dieser Vorgang fand nun seine richtige Deutung: Lavoisier zeigte, daß der Wasserstoff aus dem Wasser stammt, dessen Sauerstoff sich mit dem Metall zu Oxyd verbindet, welches sich dann weiter mit der Säure vereinigt.

Den Vorgang der Wasserbildung aus Wasserstoff und Sauerstoff hat Lavoisier auch quantitativ untersucht: er zeigte, daß beim Verbrennen von etwas weniger als 2 Volumen der „entzündlichen Luft“ mit 1 Volumen „Lebensluft“ im geschlossenen Raume beide Luftarten verschwinden und an ihrer Stelle ein gleich großes Gewicht Wasser gefunden werde.

So war um 1785 die Theorie Lavoisiers in ihren Grundzügen abgeschlossen. Lavoisier hat aber noch auf anderen Gebieten Hervorragendes geleistet. Er führte wichtige physikalische Arbeiten aus: über latente Wärme und über die Dämpfe und Gase als Verbindungen von Flüssigkeiten mit Wärmestoff. Gemeinsam mit Laplace: über die spezifische Wärme verschiedener Körper, über Elektrizitätserregung durch Verdampfung und über die Ausdehnung der Körper durch die Wärme. Auch den Vorgängen des Lebens widmete er seine Aufmerksamkeit. Er zeigte, daß der Sauerstoff der einzige Bestandteil der atmosphärischen Luft ist, der das Atmen unterhält, und daß er sich dabei in Kohlensäure verwandelt; daß also der Atmungsprozeß der Verbrennung organischer Stoffe zu vergleichen ist und folglich auch eine Wärmequelle darstellt. —

[26]) Auch James Watt hat einen gewissen Anteil an der Deutung der Verbrennung des Wasserstoffs.

Ferner führte er zusammen mit Seguin Untersuchungen über die Ausdünstung aus.

Für die Methodik chemischer Forschung sind von Interesse Lavoisiers Bemühungen um die Ausbildung einer Analyse organischer Stoffe. Zu diesem Zwecke verbrannte er die zu analysierende Substanz in einer mit Quecksilber abgesperrten und mit Sauerstoff gefüllten Glocke. Bestimmt wurde die anfänglich vorhandene Menge Sauerstoff, die Menge des verbrannten Körpers, das Volum der Luft nach der Verbrennung, darauf durch Absorption mit kaustischem Alkali die gebildete Kohlensäure; schließlich die Menge des unverändert gebliebenen Sauerstoffs. Das gebildete Wasser bestimmte er indirekt. Unter Zugrundelegung der damals angenommenen spezifischen Gewichte des Sauerstoffs, Wasserstoffs und der Kohlensäure, sowie der Zusammensetzung des Wassers ermittelte er nun zuerst durch einen solchen Verbrennungsversuch die Zusammensetzung der Kohlensäure, und hatte damit die Daten zur Analyse der organischen Substanzen. Da diese Daten noch an Genauigkeit zu wünschen ließen, so waren auch die Ergebnisse seiner Analysen noch nicht sehr exakt. Auch setzte die Ausführung solcher Versuche ein nicht gewöhnliches experimentelles Geschick voraus. Später erhitzte er die zu analysierende Substanz mit Metalloxyden, wodurch er die Methode wesentlich vereinfachte, und er muß jedenfalls als der Begründer der organischen Elementaranalyse anerkannt werden.

Schließlich seien noch die von Lavoisier in seinem Traité élémentaire de chimie aufgezählten 33 Elemente angeführt:

Lichtstoff	Antimon	Nickel
Wärmestoff	Silber	Gold
Sauerstoff	Arsen	Platin
Stickstoff	Wismut	Blei
Wasserstoff	Kobalt	Wolfram
Schwefel	Kupfer	Zink
Phosphor	Zinn	Kalk
Kohlenstoff	Eisen	Magnesia
Radikal der Salzsäure	Mangan	Baryt
Radikal der Flußsäure	Quecksilber	Tonerde
Radikal der Boraxsäure	Molybdän	Kieselerde.

Unter diesen Elementen waren einzelne hypothetisch; außer dem Licht- und dem Wärmestoff die Radikale der Salzsäure — das schon erwähnte radical muriatique — der Fluß- und der Boraxsäure. Diese nahm er an, weil er von der Voraussetzung ausging, daß alle Säuren Sauerstoff enthalten. Die Gase hielt er ganz allgemein für Verbindungen von Flüssigkeiten mit Wärmestoff. In den Erden vermutete er Oxyde noch unbekannter Metalle, und von den fixen Alkalien hielt er es für so wahrscheinlich, sie seien zusammengesetzt, daß er sie gar nicht in die Liste der Elemente aufnahm. Die damals durch Berthollet ermittelte Zusammensetzung des Ammoniaks verleitete ihn zu der Annahme, daß alle Alkalien Stickstoff enthalten.

So erklärte er denn auch — wie es vor ihm schon Boyle getan hatte — solche Körper als Elemente, die nicht weiter zerlegt werden konnten, wobei es offen blieb, ob sie nicht später doch zerlegt werden würden. Zugleich war er von der Wahrheit durchdrungen, daß alle chemischen Vorgänge nur in Umsetzungen der Elemente bestehen, daß also niemals Substanz neu gebildet wird oder verschwindet. Den Satz von der Erhaltung des Stoffes hat er klar ausgesprochen: „Das Gewicht einer chemischen Verbindung ist gleich dem der sie bildenden Stoffe.“ Aus Versuchen, bei denen er Körper in geschlossenen Gefäßen verbrennen ließ und bei denen Wärme nach außen abgegeben wurde, aber das Gewicht unverändert blieb, schloß er dann, daß die Wärme gewichtslos sei.

In Frankreich schlossen sich der antiphlogistischen Theorie alsbald Guyton de Morveau, Berthollet und Fourcroy an, welche auch mit Lavoisier zusammen 1787 ein Werk „Méthode de nomenclature de chimie“ herausgaben. In diesem wurde auf Grund eines ersten Versuches von Guyton de Morveau eine rationelle Bezeichnung der chemischen Verbindungen eingeführt, wie sie noch jetzt in Frankreich üblich ist, z. B. oxyde de cuivre, oxyde de plomb; acide sulfurique, acide sulfureux, acide nitrique, acide nitreux, acide carbonique; sulfate de cuivre, nitrate de plomb, nitrite de soude etc.

Auch sonst wurde die Reform der Chemie durch Lavoisier in Frankreich meist mit Begeisterung aufgenommen, ja man stempelte sie zu einer nationalen Angelegenheit und bezeichnete seine Theorie als Chimie française.

In andern Ländern ging die Wandlung weniger stürmisch vor sich. Daß Priestley, Scheele und Cavendish, deren experimentelle Arbeiten der Nagel zum Sarge der phlogistischen Lehre wurden, ihr trotzdem treu blieben, wurde bereits erwähnt.

Um die Phlogistontheorie gegenüber der nicht zu bestreitenden Gewichtszunahme bei der Verkalkung zu retten, wurden allerlei Hypothesen aufgestellt, deren bemerkenswerteste die war, daß dem Phlogiston ein negatives Gewicht zukomme. An sich ist das gar nicht so widersinnig, wie es wohl oft hingestellt worden ist. Berücksichtigt man, daß gleichnamige Elektrizitäten und magnetische Pole sich abstoßen, daß man früher unbedenklich von einer Abstoßung der Gasmolekeln sprach, warum sollte nicht ein so absonderlicher Stoff wie das Phlogiston von der Erde nicht angezogen, sondern abgestoßen werden? — Aber die Annahme vom negativen Gewichte des Phlogistons ist älter als die antiphlogistische Theorie. Das Feuer sah man von der Erde fortstreben, und bei den unklaren Vorstellungen, die man über das Verhältnis zwischen Feuermaterie und Phlogiston hatte, lag es nahe, dieses Bestreben auch dem Phlogiston zuzuschreiben. Diese Ansicht vertrat schon 1757 H. Th. Scheffer vor der Stockholmer Akademie, und ebenso 1769 der Akademiker Chardenon in Dijon. Und selbst Guyton de Morveau vertrat im Jahre 1772, also gleichfalls vor Aufstellung der antiphlogistischen Lehre, eine ähnliche, aber etwas abweichende Ansicht: er betrachtete das Phlogiston nicht als absolut, sondern nur als relativ leicht; seine spezifische Schwere sei nämlich geringer als die der Luft. — In Deutschland fand die Lehre Lavoisiers eine ruhige, im ganzen vorurteilsfreie Prüfung. Sie wurde, wie es bei einer so grundstürzenden Umwälzung natürlich war, kritisch, aber keineswegs feindselig aufgenommen, und bald schlossen sich ihr die hervorragendsten Vertreter der Chemie rückhaltlos an. Vor allem Sigm. Friedrich Hermbstädt in Berlin, der sich schon 1789 vollständig zu ihren Gunsten aussprach und Lavoisiers Traité élémentaire ins Deutsche übersetzte. Ferner Klaproth und viele andere; um 1795 war die Sache in Deutschland entschieden. Einer der hartnäckigsten Verteidiger der Stahlschen Lehre war Friedr. Albert Carl Gren, der noch 1786 für die negative Schwere des Phlogistons eintrat, sich aber schließlich doch von der Berechtigung der Antiphlogistik überzeugte. — Ähnlich ging es in

den andern Ländern.[27]) Daß Black die Lehre Lavoisiers annahm, ist bereits erwähnt.

Von Zeitgenossen Lavoisiers sind hier die folgenden zu nennen:

Louis Bernard Guyton de Morveau, geboren 1737 zu Dijon, war ursprünglich Jurist, wandte sich aber später der Chemie zu und wurde ein eifriger Anhänger Lavoisiers. Von 1776 an hielt er in Dijon Vorlesungen über Chemie, gründete 1778 eine Salpetermanufaktur und 1783 die erste Sodafabrik in Frankreich. 1791 kam er als Mitglied der Nationalversammlung nach Paris, und stimmte 1793 im Konvent für die Hinrichtung des Königs. Im folgenden Jahre wurde er Professor an der Ecole centrale des travaux publiques, der späteren Ecole polytechnique, 1799 Generaladministrator der Münze und 1800 Direktor der Ecole polytechnique. Er starb 1816.

Guytons experimentelle Arbeiten sind nicht von hervorragender Bedeutung, sein Hauptverdienst ist der erste Versuch einer rationellen Nomenklatur, der zu dem erwähnten, mit Lavoisier, Berthollet und Fourcroy herausgegebenen grundlegenden Werke geführt hat. — Er versuchte auch, die Größe der Verwandtschaft durch Zahlen auszudrücken, welche so angenommen wurden, daß bei gegenseitiger Umsetzung zweier Verbindungen durch doppelte Wahlverwandtschaft die Summe der Verwandtschaften nach der Umsetzung größer ist als vorher. Aber es ergaben sich dabei mancherlei Widersprüche, und man sah bald ein, daß auf diese Art kein näherer Einblick zu gewinnen sei.

Antoine François de Fourcroy wurde 1755 zu Paris geboren und wuchs in drückender Armut auf. Er studierte Medizin, wurde aber 1784 Professor der Chemie am Jardin des plantes. 1793 wurde er Mitglied des Nationalkonvents, in welcher Eigenschaft er an dem Zustandekommen des Gesetzes für die Gleichförmigkeit der Maße und Gewichte wesentlich beteiligt war. Nach der Aufhebung aller wissenschaftlichen Institute wurde ihm deren Neuerrichtung übertragen. 1802—1804 war er Generaldirektor des öffentlichen

[27]) Vergl. G. W. A. Kahlbaums Monographien aus der Geschichte der Chemie, erstes Heft. Die Einführung der Lavoisierschen Theorie im besonderen in Deutschland. Über den Anteil Lavoisiers an der Feststellung der das Wasser zusammensetzenden Gase. Von G. W. A. Kahlbaum und A. Hoffmann, Leipzig 1897.

Unterrichts und hatte maßgebenden Anteil an der Organisation der Pariser Universität. 1809 ist er gestorben.

Fourcroy hat eine beträchtliche Anzahl Arbeiten gemeinsam mit Vauquelin ausgeführt, die bei diesem erwähnt werden sollen. Er selbst hat viele tierische Stoffe untersucht, unter denen besonders das Leichenwachs zu nennen ist, von ihm adipocire genannt. Andere Arbeiten betrafen Fragen der Medizin und der öffentlichen Gesundheitspflege, die Analyse von Mineralwässern; ferner eine Anzahl von Doppelsalzen des Ammoniaks usw. — Seine Stellung zur Lehre Lavoisiers und sein Anteil an der Ausbildung der Nomenklatur wurden bereits erwähnt.

Claude Louis Berthollet, nächst Lavoisier der bedeutendste Chemiker dieses Zeitalters, gehörte einer ursprünglich französischen Familie an, welche während der Religionskriege aus Frankreich ausgewandert war. Am 9. Dezember 1748 zu Talloire in Savoyen geboren, studierte er in Turin Medizin und kam 1772 nach Paris, wo er Leibarzt des Herzogs von Orleans wurde. Bald wendete er sich der Chemie zu und hat auf diesem Gebiete seinem Vaterlande wichtige Dienste geleistet, als es nach Ausbruch der Revolution von allen äußeren Zufuhren abgeschnitten war. Unter seiner Leitung nahm die Salpeter- und Stahlbereitung und andere Industriezweige in Frankreich einen ungeahnten Aufschwung. 1792 wurde er Oberaufseher der Münze, 1794 Professor der Chemie an der Ecole normale und der Ecole polytechnique in Paris. Später begleitete er Napoleon auf der Expedition nach Ägypten. Die letzten Jahre seines Lebens brachte er in Arceuil bei Paris zu, wo sein Haus ein Sammelplatz der ausgezeichnetsten Gelehrten wurde. Nach längerer schmerzhafter Krankheit starb er am 6. November 1822. — Berthollet war ein streng rechtlicher, unbestechlicher Charakter. Obwohl Napoleon ihn mit Ehrenbezeugungen aller Art überhäuft hatte, scheute er sich nicht, 1814 als Mitglied des Senates für seine Absetzung zu stimmen.

Im Jahre 1785 trat Berthollet dem System Lavoisiers bei, und von diesem Zeitpunkte an beginnen zugleich seine wichtigsten Arbeiten. Noch in dem gleichen Jahre veröffentlichte er eine Untersuchung über das Ammoniak, mit der er an eine Beobachtung Priestleys anknüpfte. Dieser hatte gefunden, daß Ammoniak bei anhaltendem Durchschlagen elektrischer Funken sein Volum bedeutend vergrößert. Berthollet bestimmte die Volumvermeh-

rung genau und fand, daß dabei Zerlegung in Stickstoff und Wasserstoff erfolgt, deren Verhältnis er annähernd richtig bestimmte. Noch genauer wurde die Zusammensetzung des Ammoniaks durch Berthollets früh verstorbenen Sohn Amedé im Jahre 1808 ermittelt. — Weiter beobachtete Berthollet, daß bei der Einwirkung des Sonnenlichtes auf Chlorwasser unter Entwickelung von Sauerstoff Salzsäure gebildet wird, und schloß daraus, daß Chlor eine Verbindung von Salzsäure und Sauerstoff sei. Die bleichende Wirkung des Chlors suchte er zuerst praktisch zu verwerten, er ist jedenfalls der intellektuelle Urheber der Chlorbleiche gewesen. Seine Untersuchungen über das Chlor führten ihn auch zur Entdeckung des chlorsauren Kaliums. — Ferner untersuchte er die Blausäure, und sprach die Ansicht aus, daß sie nur aus Kohlenstoff, Stickstoff und Wasserstoff bestehe. Auch vom Schwefelwasserstoff, dessen saure Eigenschaften er feststellte, zeigte er, daß er keinen Sauerstoff enthält. — Diese beiden Entdeckungen veranlaßten ihn, der Annahme Lavoisiers entgegenzutreten, nach der alle Säuren Sauerstoff enthalten sollten.

Von ganz besonderer Bedeutung waren aber Berthollets Untersuchungen über die chemische Verwandtschaft. Er hatte über diese ganz andere Ansichten als Geoffroy und Bergman. Zwar gab er zu, daß alle Körper zueinander Verwandtschaft haben, und daß die Größe der Verwandtschaft je nach der Natur der aufeinander wirkenden Körper verschieden sei. Aber er machte geltend, daß die Verwandtschaft, und daher der Betrag der Umsetzung, nicht konstant sei, sondern wesentlich noch durch die folgenden Umstände beeinflußt würde: 1) die Kohäsion oder Unlöslichkeit; 2) die Elastizität oder Flüchtigkeit der entstehenden Umsetzungsprodukte; 3) die Maße der reagierenden Körper. Werden daher die wässerigen Lösungen zweier Salze, wie Chlornatrium und Kaliumsulfat, gemischt, so nahm er an, daß eine teilweise Umsetzung zu Natriumsulfat und Chlorkalium stattfindet, und daß sich zwischen den vier möglichen Salzen ein Gleichgewicht bildet. Entsteht dagegen bei solcher Umsetzung ein unlöslicher Körper, wie aus Schwefelsäure und Chlorbaryum, so wird das Gleichgewicht gestört und die Umsetzung geht weiter bis zu vollständiger Beendigung. Diese beruht in diesem Falle also nicht auf der größeren Verwandtschaft des Baryts zur Schwefelsäure, wie noch Bergman angenommen hatte, sondern auf der Unlöslichkeit seines schwefelsauren

Salzes. Ebenso erfolgt die vollständige Zersetzung der kohlensauren Salze durch Schwefelsäure, Salzsäure und Salpetersäure nur wegen der Flüchtigkeit und des dadurch bedingten Entweichens der Kohlensäure. Auch das Austreiben der Salzsäure und Salpetersäure aus ihren Salzen durch Erhitzen mit Schwefelsäure ist nicht etwa durch die stärker sauren Eigenschaften der Schwefelsäure bedingt, sondern durch die größere Flüchtigkeit der beiden andern Säuren. — Für den Einfluß der Maße diene als Beispiel die Umsetzung des Baryumsulfates durch einen großen Überschuß von kohlensaurem Kalium zu Baryumcarbonat und Kaliumsulfat. Das Produkt aus der Affinitätsgröße und der Quantität faßt Berthollet zusammen in dem Begriff der chemischen Maße.

Diese Gedanken Berthollets, die er besonders in seinem Werke Essai de statique chymique (1803) entwickelte, wurden Jahrzehnte hindurch wenig beachtet, bis sie viel später durch Guldberg und Waage eine bestimmtere Fassung erhielten.

Eine Folgerung, welche Berthollet aus seinen Ansichten zog, war es, daß die Vereinigung der Körper zu chemischen Verbindungen in den verschiedensten, sich stetig ändernden Verhältnissen stattfinden kann. Es entwickelte sich hieraus ein mehrjähriger wissenschaftlicher Streit mit Proust, aus dem dieser als Sieger hervorging, wie wir gleich sehen werden.

Joseph Louis Proust wurde 1755 als Sohn eines Apothekers in Angers geboren, und begann auch seine Laufbahn als Apothekergehilfe. Später wurde er Geschäftsführer an der Apotheke der Salpetrière in Paris, dann Professor der Chemie an der Artillerieschule zu Segovia in Spanien, 1789 in Salamanca und bald darauf in Madrid. Hier standen ihm ausgezeichnete Hilfsmittel für seine wissenschaftlichen Arbeiten zu Gebote, aber als die Franzosen 1808 Madrid besetzten, wurde sein Laboratorium und seine Sammlungen zerstört und sein Wohlstand vernichtet. Er lebte nun unter dürftigen Verhältnissen in Frankreich, bis er 1816 zum Mitgliede der Pariser Akademie ernannt wurde und dadurch wieder in bessere Verhältnisse kam. 1826 ist er in seiner Geburtsstadt Angers gestorben.

Prousts wichtigste Untersuchungen waren darauf gerichtet, die unveränderliche Zusammensetzung der chemischen Verbindungen unzweifelhaft zu beweisen. Sie begannen im Jahre 1801 und brachten ihn in direkten Widerspruch mit Berthollet. Der Streit zwischen den beiden ausgezeichneten Chemikern dehnte sich

bis zum Jahr 1808 aus und wurde von beiden Teilen mit ebensoviel Scharfsinn wie wissenschaftlichem Anstand geführt. Das Ergebnis war das Gesetz der konstanten Proportionen, das zwar schon früher von den meisten Chemikern stillschweigend angenommen wurde, dessen unzweifelhafte Begründung aber Proust zu danken ist. Dieses Verdienst erwarb er sich durch seine, im Vergleich mit vielen früheren, gründlicheren Untersuchungen. So hatten manche Chemiker damals in Körpern, die sie für Oxyde ansahen, nur das Metall bestimmt und den Rest als Sauerstoff berechnet. Proust zeigte, daß diese vermeintlichen Oxyde z. T. in Wahrheit Hydrate waren. Und viele der früher für bestimmte intermediäre Verbindungen gehaltenen Stoffe erkannte er als mechanische Gemenge weniger Verbindungen von konstanter Zusammensetzung. So zeigte er, entgegen Berthollet, daß zwischen mehreren Verbindungen zweier Elemente kein allmählicher Übergang besteht, sondern der Wechsel der Zusammensetzung sprungweise vor sich geht. Übrigens glaubte er, daß zwei Körper sich nur in zwei Verhältnissen verbinden, daß aber die so entstehenden Verbindungen wieder zusammentreten können. In diesem Sinne erklärte er z. B. die Mennige als eine Verbindung von Bleioxyd und Bleisuperoxyd.

Prousts Arbeiten zur Begründung der konstanten Zusammensetzung der chemischen Verbindungen stehen in Beziehung zu zahlreichen Untersuchungen über einzelne Metalle, wie Zinn, Kupfer, Eisen, Nickel, Kobalt, Antimon, Quecksilber, Silber, Gold, deren Kenntnis er sehr bereichert hat. Er untersuchte auch Salze der Metalle mit organischen Säuren, unterschied im Honig den Traubenzucker vom Rohrzucker u. s. f.

In einem inneren Zusammenhang mit diesen Arbeiten Berthollets und Prousts, aber unabhängig von ihnen stehen die wichtigen Untersuchungen von Jeremias Benjamin Richter. Dieser wurde 1762 zu Hirschberg in Schlesien geboren, lebte zuerst als Bergsekretär und Bergprobierer in Breslau, dann als Arkanist an der Porzellanmanufaktur in Berlin, wo er schon 1807 gestorben ist. Sein Bestreben war vorzüglich auf Anwendung der Mathematik in der Chemie gerichtet, was ihm auch in gewissem Sinne gelungen ist, während er in anderer Richtung darin weniger glücklich war. — Bei seinen Untersuchungen über Umsetzungen und Zusammensetzungen der Salze ging er von einer, eigentlich

selbstverständlichen Tatsache aus, nämlich: Werden zwei neutrale Salzlösungen gemischt, so ist die gemischte Lösung ebenfalls neutral, und zwar gleichgültig, ob dabei ein Niederschlag entsteht oder nicht. Diese Erkenntnis führte ihn zu umfassenden Untersuchungen über die Mengen von Basen und Säuren, die sich zu neutralen Salzen vereinigen, und in der Folge zur Aufstellung seines Neutralitätsgesetzes: Wird ein und dieselbe Menge einer Säure durch verschieden große Mengen verschiedener Basen neutralisiert, so werden zur Neutralisation derselben Basenmengen von einer anderen Säure ebenfalls gleiche Mengen erfordert. Die verschiedenen Basenmengen, welche die gleiche Menge Säure neutralisieren, und umgekehrt, sind also, wie man später sagte, einander äquivalent. — Richter hat auch festgestellt, daß die Mengen verschiedener Oxyde, welche gleich viel Sauerstoff enthalten, die gleiche Menge ein und derselben Säure zur Neutralisation bedürfen. Auch diese Oxydmengen sind also einander äquivalent.

Für Messungen solcher Art hat Richter das Wort Stöchiometrie eingeführt. Seine wichtigen Arbeiten haben aber bei seinen Lebzeiten nicht die verdiente Anerkennung gefunden. Ursache hierfür war z. T. wohl die oft undeutliche und umständliche Darstellung und sein Festhalten an der phlogistischen Lehre und Ausdrucksweise. In eine besser zugängliche Form wurden sie bald darauf von E. G. Fischer gebracht, aber auch dann wenig beachtet. Als später Berzelius ihre Bedeutung gebührend würdigte, begegnete ihm der Irrtum, daß er Richters Verdienst einem andern Chemiker, Carl Friedrich Wenzel (1740—1793), zuschrieb. Dieser hatte aber auch wertvolle quantitative Untersuchungen ausgeführt, welche schon vor Proust hätten dazu dienen können, die Überzeugung von der unveränderlichen Zusammensetzung chemischer Verbindungen zu befestigen.

Martin Heinrich Klaproth, geboren 1743 zu Wernigerode am Harz, wurde zunächst Apotheker und kam 1768 nach Berlin, wo er in der Apotheke von Valentin Rose, dem Großvater Heinrich und Gustav Roses, reiche wissenschaftliche Anregung fand. Später wurde er Professor der Chemie an der Artillerieschule, und bei der Errichtung der Universität Berlin, im Jahre 1809, erhielt er die ordentliche Professur der Chemie an derselben. Er starb 1817. — Klaproth war ein ausgezeichneter

Chemiker und ein vorzüglicher Mensch. Seine Arbeit galt nur der reinen Liebe zur Wissenschaft ohne Ruhmsucht und Eigenliebe.

Bahnbrechend wirkte er in der analytischen Chemie. Während früher nur die Endergebnisse quantitativer Analysen, mehr oder weniger willkürlich korrigiert, bekannt gegeben wurden, hat Klaproth zuerst die unmittelbar durch den Versuch gefundenen Zahlen mitgeteilt. Hierdurch allein war es möglich, sie jederzeit nachzuprüfen, und so erhielten sie erst einen bleibenden Wert. Denn nun konnten sie später, wenn der Fortschritt der Wissenschaft es erforderte, noch berichtigt werden. — Er wies auch zuerst auf die Notwendigkeit hin, alle Niederschläge, ehe man sie wägt, zu trocknen, wenn möglich zu glühen. So waren denn seine Analysen auch viel genauer als die meisten seiner Vorgänger.[28]) Seine Beiträge zur Kenntnis der Mineralkörper enthalten eine staunenswerte Fülle vortrefflicher Beobachtungen, denen die Auffindung einer ganzen Anzahl neuer Elemente zu danken war. So isolierte er 1789 aus Pechblende und Uranglimmer ein Oxyd des Urans, das damals für das Metall gehalten wurde; im gleichen Jahre die Zirkonerde. 1794 das Strontiumoxyd aus dem früher mit Witherit verwechselten Strontianit, aus ungarischen und spanischen Erzen, sowie aus einem Vorkommen bei Passau das Titan, aus siebenbürgischen Golderzen das Tellur, und noch vieles andere.

Daß Klaproth sich frühzeitig für die Lehre Lavoisiers entschied und einer ihrer eifrigsten Verfechter in Deutschland wurde, ist bereits erwähnt.[29])

Louis Nicolas Vauquelin, 1763 zu Hebertot in der Normandie geboren, wurde Apotheker, und kam 1780 nach Paris, wo er zuerst Fourcroys Gehilfe und sehr bald sein ausgezeichneter Mitarbeiter wurde. Er hatte dann verschiedene Stellungen, teils als Lehrer, teils in der Verwaltung und wurde 1811 Professor der Chemie an der medizinischen Fakultät in Paris. In seinem Laboratorium haben viele später ausgezeichnete französische und deutsche Chemiker seinen Unterricht genossen. — Er starb 1829.

Vauquelin führte zuerst, auf Anregung des berühmten

[28]) Berzelius nennt ihn den größten analytischen Chemiker Europas (selbstbiographische Aufzeichnungen, herausgegeben von H. G. Söderbaum, bearbeitet von G. W. A. Kahlbaum, Leipzig 1903, S. 37).

[29]) Ausführlicheres. R. Meyer. Zeitschr. f. angew. Chemie. **34**. 1 [1921].

Mineralogen H a u y, der an der Ecole des mines sein Kollege gewesen war, zahlreiche Mineralanalysen aus. Bei der Gelegenheit entdeckte er in dem sibirischen roten Bleispat (Rotbleierz) das C h r o m, im Beryll die G l y c i n e r d e (Berylliumoxyd). Auch sonst führte er zahlreiche anorganisch-chemische Arbeiten aus: im Alaun wies er K a l i als wesentlichen Bestandteil nach, untersuchte zuerst die u n t e r s c h w e f l i g s a u r e n S a l z e (Thiosulfate) und arbeitete Trennungsmethoden für die P l a t i n m e t a l l e aus. Auch auf organisch-chemischem Gebiete arbeitete er erfolgreich: er entdeckte die C y a n s ä u r e und in den Spargeln, gemeinsam mit R o b i q u e t, das A s p a r a g i n, untersuchte die Ä p f e l s ä u r e und ihre Salze usw.

V a u q u e l i n und F o u r c r o y wiesen die B e n z o e s ä u r e im Harn der Pflanzenfresser nach und stellten den H a r n s t o f f zuerst rein dar, auch arbeiteten sie zusammen über das Vorkommen o r g a n i s c h e r S ä u r e n in den Pflanzen, über Salze der s c h w e f l i g e n S ä u r e und vieles andere.

S i g i s m u n d F r i e d r i c h H e r m b s t ä d t, geboren 1760 zu Erfurt, war ursprünglich Apotheker und wurde 1891 Professor der Chemie und Pharmazie an der medizinisch-chirurgischen Bildungsanstalt in Berlin; 1819 Professor der Chemie und Technologie an der dortigen Universität. Er starb 1833. — H e r m b s t ä d t hat zahlreiche technologische Schriften verfaßt, teils Lehrbücher, teils solche spezielleren Inhaltes, wie über die Färbekunst, die Bleichkunst, die Gerberei, die Seifensiederei, die Bierbrauerei, den Runkelrübenzucker und dergl. mehr. Er war einer der ersten Vertreter der chemischen Technologie als Lehrfach. — Daß er auch einer der ersten Anhänger und eifriger Verbreiter des L a v o i s i e r s c h e n Systems in Deutschland war, habe ich bereits erwähnt.

Dalton und die Atomtheorie.

Wie wir sahen, haben die grundlegenden Arbeiten Richters bei seinen Zeitgenossen nicht die Anerkennung gefunden, die sie verdient hätten. Die Ursache hierfür lag wohl hauptsächlich in der fast gleichzeitigen Aufstellung der Atomtheorie durch Dalton, welche die Aufmerksamkeit ganz auf sich zog. Der Gedanke, daß die Materie aus kleinsten, von einander getrennten Teilchen bestehe, welche nicht weiter teilbar seien und deshalb Atome genannt wurden, ist, wie wir wissen, schon von den alten griechischen Philosophen gefaßt worden. Dieser Gedanke zieht sich durch viele Jahrhunderte hindurch, von den Chemikern wurde er aber wenig beachtet. Sie hatten mit der Feststellung der Tatsachen genug zu tun und keine Veranlassung, sich in unbestimmte und unfruchtbare Spekulationen zu verlieren. — Gegen die Mitte des 17. Jahrhunderts entwickelte Descartes ähnliche Ideen, und ungefähr um dieselbe Zeit erdachte Boyle seine Korpuskular-Theorie. Aber obwohl diese schon etwas bestimmter war, als die vor ihm ausgesprochenen Ansichten, so konnte sie doch keinen entscheidenden Einfluß auf die Entwickelung der Chemie ausüben, weil sie sich nicht auf Tatsachen, vor allem nicht auf Messungen stützte, und daher einer experimentellen Prüfung nicht zugänglich war.

Inzwischen hatte sich durch zahlreiche quantitative Analysen ein ansehnliches Zahlenmaterial angehäuft, und so war die Zeit für eine spekulative Betrachtung dieser Art reif geworden. Zwar über das Gesetz der konstanten Proportionen wurde zu Anfang des 19. Jahrhunderts noch zwischen Berthollet und Proust gestritten. Dennoch gelangte um dieselbe Zeit Dalton, freilich von ganz anderer Richtung her, zur Aufstellung seiner Atomtheorie, welche ohne die Annahme jenes Gesetzes gar nicht möglich gewesen wäre.

John Dalton wurde am 5. September 1766 zu Eaglesfield in Cumberland als Sohn eines armen Wollenwebers geboren, und war früh genötigt, sein Brot durch Unterricht zu verdienen. Seit

1793 wirkte er als Lehrer der Mathematik an einem College in Manchester, seit 1799 aber nur als Privatlehrer. Er blieb auch bis an sein Ende in Manchester, hielt aber vielfach Vorlesungen über Chemie in andern Städten Englands. Dalton war von so großer Anspruchslosigkeit, daß er gar nicht nach einflußreicheren Stellungen strebte und seine ganze Befriedigung in wissenschaftlicher Arbeit fand. Er ist am 27. April 1844 in Manchester gestorben. An sich selbst machte er 1794 die Entdeckung der Farbenblindheit, die nach ihm auch Daltonismus genannt wird.

Dalton hat auf physikalischem Gebiete wichtige Untersuchungen über die Gase ausgeführt, besonders über ihre Ausdehnung und Absorption in Flüssigkeiten; das Gesetz der Partialdrucke führt noch heute seinen Namen. — Die Grundzüge der atomistischen Theorie waren ihm schon in den Jahren 1803 und 1804 klar. Damals aber veröffentlichte er nur die Versuche, die ihm zur Begründung seiner Theorie dienen sollten; diese selbst legte er erst 1808 in seinem Werke, New system of chemical philosophy, ausführlich dar. In Kürze hatte sie schon ein Jahr vorher Thomas Thomson, ein begeisterter Verehrer Daltons, veröffentlicht.

So ist es gekommen, daß man bis vor kurzem über die Art, wie Dalton seinen großen Gedanken gefaßt hat, offenbar eine irrige Vorstellung hatte; er selbst hat sich darüber nicht geäußert. Man glaubte nämlich früher, daß er auf Grund seiner Analysen des Methans und des Äthylens zur Aufstellung des Gesetzes der multiplen Proportionen geführt wurde, und daß er zur Erklärung dieser Gesetzmäßigkeit die Atomtheorie aufgestellt habe. In Wahrheit scheint es aber gerade umgekehrt gewesen zu sein, wie besonders aus zahlreichen Laboratoriums-Tagebüchern und Vorlesungsnotizen Daltons zu schließen ist, welche sich im Besitze der Literary and Philosophical Society in Manchester vorgefunden haben, und die von Henry E. Roscoe und Arthur Harden veröffentlicht wurden.[30]) Danach war Dalton ein Anhänger der auch besonders von Newton vertretenen Ansicht von der atomistischen Konstitution der Materie, und er scheint

---

[30]) Deutsch von Georg W. A. Kahlbaum in seinen Monographien aus der Geschichte der Chemie, II. Heft, Leipzig 1898. Die darin gegebenen Aufschlüsse wurden von A. N. Meldrum in den Memoiren der genannten Gesellschaft 1910 und 1911 bestätigt.

wesentlich von physikalischen Überlegungen über die Natur der Gase ausgehend, den Gedanken gefaßt zu haben, daß den Atomen verschiedener Stoffe auch ein verschiedenes Gewicht zukomme. Das führte ihn weiter zu dem Schluß, daß chemische Verbindungen verschiedener Körper durch das Zusammentreten ihrer Atome zustande kommen, und daß dies in wechselnden Zahlenverhältnissen geschehen könne. Daraus ergab sich als notwendige Folgerung das Gesetz der multiplen Proportionen, dessen Gültigkeit er dann an den Ergebnissen seiner eigenen wie an den von anderen angestellten Versuchen prüfte. Nach einer Mitteilung Thomsons scheint ihm hierzu in der Tat die Untersuchung des Methans und Äthylens gedient zu haben, deren Zusammensetzung damals noch nicht genau bekannt war. Dalton stellte fest, daß beide Gase nur aus Kohlenstoff und Wasserstoff bestehen, und daß auf die gleiche Menge Kohlenstoff im „Sumpfgas" genau doppelt so viel Wasserstoff enthalten ist als im „ölmachenden Gas".

Sehr nahe war schon Proust dieser wichtigen Entdeckung gekommen, der auch schon die quantitative Zusammensetzung mehrerer Verbindungen zweier Elemente miteinander verglichen hatte, wie des Kupferoxyds und des Kupferoxyduls. Aber er gab ihre Zusammensetzung immer nur in Prozenten an und dachte nicht daran, die Menge des einen Bestandteils in beiden auf die gleiche Menge des andern zu beziehen. Das war der große Fortschritt in der Betrachtungsweise Daltons. — Ob er in seinen Überlegungen durch Richter beeinflußt wurde, ist zweifelhaft, es sind darüber widersprechende Angaben vorhanden.

Die Theorie Daltons erhielt bald eine Bestätigung durch eine Untersuchung von Thomson und Wollaston, welche fanden, daß in den verschiedenen Salzen der Kleesäure (Oxalsäure) und der Kohlensäure die mit derselben Menge Kali verbundenen Säuremengen im Verhältnis einfacher ganzer Vielfacher zueinander stehen, daß sie sich bei der Kleesäure verhalten wie 1:2:4, bei der Kohlensäure wie 1:2. Dadurch wurde die Aufmerksamkeit der Chemiker im hohen Grade auf Daltons Theorie gelenkt.

Dalton versuchte nun auch die relativen Atomgewichte der Elemente zu bestimmen. Da es aber an einem sicheren Anhalt über die Zahl der Atome fehlte, welche zu chemischen Verbindungen zusammentreten, so mußte er hier mit einer gewissen Willkür ver-

fahren. Er setzte das einfachste für das wahrscheinlich richtigste und sagte: Wenn nur eine Verbindung zweier Elemente bekannt ist, so nimmt man an, daß sie aus je einem Atom von beiden zusammengesetzt ist. Dabei ging er vom Wasser aus. Da dieses damals die einzige bekannte Verbindung des Wasserstoffs und Sauerstoffs war, so nahm er darin je ein Atom der beiden Elemente an. — Kennt man von zwei Elementen zwei Verbindungen, so hat man anzunehmen, daß in ihnen sich die Zahl der Atome wie 1:1 und 1:2 verhalten. So nahm er im Kohlenoxyd je 1 Atom Kohlenstoff und Sauerstoff an, in der Kohlensäure auf 1 Atom Kohlenstoff 2 Atome Sauerstoff usw. — Als Einheit der Atomgewichte setzte er schon damals den Wasserstoff ein. So konnte er auf Grund der ihm zur Verfügung stehenden quantitativen Analysen chemischer Verbindungen für eine Anzahl Elemente die Atomgewichte berechnen, und er hat sie zu verschiedenen Zeiten in Tabellen zusammengestellt. Da die Analysen damals noch vielfach wenig genau waren, so ist es nicht zu verwundern, daß auch die aus ihnen abgeleiteten Atomgewichte nur rohe Annäherungen waren. Dazu kam ein Bestreben Daltons, diese Zahlen abzurunden. Als Beispiele seiner Tabellen diene folgendes:

	1803	1805	1810	
Wasserstoff	1	1	1	1
Sauerstoff	5,66	5,5	7	8
Stickstoff	4	4,2	5	4,7
Kohlenstoff	4,5	4,3	5,4	6
Schwefel	17	14,4	13	16
Phosphor	—	7,2	9	10,3

Daltons Zahlen entsprechen annähernd unsern heutigen Verbindungsgewichten, deren richtige abgerundete Werte zur Vergleichung in der letzten Spalte beigefügt sind. Das Atomgewicht des Stickstoffs leitete er aus der Zusammensetzung des Ammoniaks ab, von dem er annahm, daß es aus je 1 Atom Wasserstoff und Stickstoff besteht.

Dalton hat auch für die von ihm angenommene Zusammensetzung der chemischen Verbindungen eine Zeichensprache eingeführt, von der hier einige Proben folgen mögen:

Elemente.

⊙	Wasserstoff.	●	Kohlenstoff.
○	Sauerstoff.	⊕	Schwefel.
⦶	Stickstoff.	⊗	Phosphor.

Binäre Verbindungen.

⊙○	Wasser.	⦶○	Salpetergas.
⊙⦶	Ammoniak.	●⊙	Kohlehaltiges Wasserstoffgas (Äthylen).
●○	Kohlenoxyd.	⊕○	Schweflichte Säure.
		⊕⊙	Schwefelhaltiges Wasserstoffgas.

Ternäre Verbindungen.

⦶○⦶	Oxydiertes Stickgas.	○⊕○	Schwefelsäure.
○⦶○	Salpetersäure.	●○●	Äther.
○●○	Kohlensäure.	○⊗○	Phosphorsäure.

Hiernach nahm er also in der Schwefelsäure doppelt so viel Sauerstoff an wie in der schwefligen Säure; der Äther erscheint als ein niederes Oxyd des Kohlenstoffs usw.

Von Wichtigkeit ist auch noch der von Dalton geführte Nachweis, daß das Atomgewicht einer Verbindung (das heutige Molekulargewicht) gleich der Summe der Atomgewichte ihrer Bestandteile ist — was uns freilich als selbstverständlich erscheint.

Daltons Theorie fand anfangs eine etwas geteilte Aufnahme. Berthollet lehnte sie entschieden ab, wie nach seiner Auffassung der chemischen Erscheinungen nicht anders zu erwarten war. Daltons Landsmann Humphry Davy verhielt sich zuerst skeptisch, hat aber schließlich Daltons Verdienst anerkannt. Wollaston war der Ansicht, daß der Schluß auf die Gewichte der Atome zu unsicher sei, und schlug vor, statt dessen die „Äquivalentgewichte" zu gebrauchen, wie es denn auch bis in die Mitte des vorigen Jahrhunderts meist geschehen ist. — Einen ähnlichen Standpunkt wie Wollaston nahm auch Gay-Lussac ein.

Weitere Ausbildung der Atomtheorie: Das Volumgesetz.

Dalton hatte seine Atomtheorie auf die Gewichtsverhältnisse aufgebaut, in denen die Elemente zu chemischen Verbindungen zusammentreten. Ungefähr um dieselbe Zeit entdeckte Gay-

Lussac das Gesetz, welches die Volumverhältnisse beherrscht, in denen gasförmige Körper sich chemisch verbinden. Dieses Gesetz hat auf die weitere Ausbildung der atomistischen Theorie einen mächtigen Einfluß ausgeübt.

Joseph Louis Gay-Lussac, geboren den 6. Dezember 1778 zu St. Léonard (Dep. Obervienne), wurde 1800 Berthollets Assistent, 1809 Professor der Chemie an der Ecole polytechnique und zugleich Professor der Physik an der Sorbonne,[31]) 1832 auch am Jardin des plantes. Gestorben den 9. Mai 1850. Schon früh machte er seinen Namen durch ausgezeichnete Untersuchungen bekannt; 1804 stellte er auf einer Luftfahrt Beobachtungen in, für die damalige Zeit, ungewöhnlichen Höhen an. — Das von ihm entdeckte Gesetz, welches die Abhängigkeit der Gasvolume von der Temperatur regelt, heißt noch heute nach ihm das Gay-Lussacsche Gesetz.

Schon vor Gay-Lussac waren einzelne Bestimmungen über die volumetrische Zusammensetzung chemischer Verbindungen ausgeführt worden. Lavoisier hatte das Volumverhältnis zu ermitteln gesucht, in dem Wasserstoff und Sauerstoff sich zu Wasser verbinden, und solche Versuche wurden auch von andern angestellt. Die Ergebnisse kamen der Wahrheit schon ziemlich nahe, z. B. 12 Vol. Sauerstoff auf 23 Vol. Wasserstoff, ferner 100:205 und 72:143. Aber niemand kam auf den Gedanken, daß diese Zahlen nur Annäherungen an das wahre Verhältnis 1:2 waren. So ging es auch mit Berthollets Ermittelung des Volumverhältnisses von Stickstoff und Wasserstoff im Ammoniak.

Gay-Lussac zeigte 1805 in Gemeinschaft mit Alexander v. Humboldt, daß die Bildung des Wassers aus genau 1 Vol. Sauerstoff und 2 Vol. Wasserstoff erfolgt. Aber erst 1808, nachdem er eine größere Anzahl von Verbindungen gasförmiger Elemente in entsprechender Weise untersucht hatte, verallgemeinerte er jenen ersten Schluß. Er zeigte, daß Salmiak durch Vereinigung von 1 Vol. Salzsäuregas und 1 Vol. Ammoniakgas entsteht, Schwefelsäure (Schwefeltrioxyd) aus 1 Vol. schwefliger Säure (Schwefeldioxyd) und ½ Vol. Sauerstoff. Für die Verbindungen von Stick-

[31]) Die „Sorbonne“ war im 13. Jahrhundert durch Robert v. Sorbon, den Hofkaplan Ludwigs des Heiligen, als Theologenschule in Paris gegründet worden. Jetzt beherbergt sie die historisch-philologische und die mathematisch-naturwissenschaftliche Fakultät von Paris.

stoff und Sauerstoff ermittelte er die folgenden Verbindungsverhältnisse:

Stickoxydul . . .	2 Vol.	Stickgas	auf 1 Vol.	Sauerstoff
Stickoxyd . . .	2 „	„	„ 2 „	„
Salpetrige Säure . (Stickstoffdioxyd)	2 „	„	„ 4 „	„

Damit war auch für die Volumverhältnisse das Gesetz der multiplen Proportionen erwiesen.

Ferner zeigte er, daß auch das Volumen einer gasförmigen Verbindung zu der Summe der Volume ihrer gasförmigen Bestandteile im Verhältnisse einfacher ganzer Zahlen steht, z. B.: 1 Vol. Stickgas und 3 Vol. Wasserstoff, zusammen 4 Vol., sind enthalten in 2 Vol. Ammoniakgas.

Diese Ergebnisse Gay-Lussacs schienen anfänglich den Atomgewichtsbestimmungen Daltons zu widersprechen. Der Grund war aber nur, daß damals die Dichten mancher Gase noch sehr ungenau bestimmt waren, und auch die Atomgewichte Daltons ließen ja an Schärfe noch sehr zu wünschen. Als man in beiden Richtungen bessere Zahlen erhielt, verschwand der scheinbare Widerspruch. Das von Gay-Lussac aufgefundene Volumgesetz führte dann zu dem Schluß, daß die Dichten der gasförmigen Elemente zugleich ihre Atomgewichte sind, oder daß doch beide in sehr einfachen Verhältnissen zueinander stehen.

Gay-Lussac hat auch auf den verschiedensten andern Gebieten der Chemie bahnbrechend gewirkt. Er untersuchte das 1811 von Courtois entdeckte Jod eingehend, fand, daß es in seinen chemischen Eigenschaften dem Chlor nahe steht und sprach schon damals die Ansicht aus, daß beide einfache Körper seien. — 1811 stellte er die Blausäure im reinen, wasserfreien Zustande dar, 1815 ermittelte er ihre quantitative Zusammensetzung. Er isolierte auch das freie Cyan und zeigte, daß es, obwohl zusammengesetzt, wie ein Element zahlreiche chemische Verbindungen bildet. Das war der Ausgangspunkt der späteren Radikaltheorie, die für die Entwickelung der organischen Chemie von so großer Wichtigkeit werden sollte. — Umfassende Untersuchungen führte er über den Schwefelwasserstoff und andere Schwefelverbindungen aus, über die Chlorverbindungen, unter denen er zuerst die Chlorsäure im freien Zustande darstellte. — Er wies

auch schon 1814 auf die gleiche Zusammensetzung bei verschiedenen Eigenschaften von Essigsäure, Cellulose (von ihm matière ligneuse genannt), Zucker, Gummi und Stärke hin, und war also ein Vorläufer der Lehre von der Isomerie. — Auch auf technisch-chemischem Gebiete erwarb er sich große Verdienste, insbesondere für die Wertbestimmung technischer Produkte. Seine titrimetrische Bestimmung des Chlorkalks, der Alkalien, des Silbers waren die ersten maßanalytischen Verfahren. — Die Fabrikation der Schwefelsäure durch den Bleikammerprozeß, dessen Theorie 1806 von Clément und Désormes in der Hauptsache gegeben war, litt an beträchtlichen Salpeterverlusten. Gay-Lussac ermittelte als Ursache das Entweichen von Stickoxyden und gab auch das Mittel zu ihrer Bekämpfung durch Absorption in Schwefelsäure an. Danach verfährt man noch jetzt, und die hierfür dienenden Absorptionstürme heißen noch heute Gay-Lussac-Türme. — Wichtige Arbeiten führte Gay-Lussac auch gemeinsam mit Thénard aus, über welche bei diesem berichtet wird.

Im Anschluß an Gay-Lussac ist hier gleich sein ausgezeichneter englischer Zeitgenosse

Sir Humphry Davy zu besprechen. Er wurde den 17. Dezember 1778 zu Penzance in Cornwall unter nicht besonders günstigen äußeren Verhältnissen geboren, aber seine Neigung zu den Naturwissenschaften und sein energisches Streben ließen ihn schon 1798 die Stelle eines Chemikers an der Pneumatic Institution in Bristol erlangen. Hier entdeckte er die berauschenden Wirkungen des Stickoxyduls, die seinen Namen bald in weiteren Kreisen bekannt machten. — 1801 wurde er Professor der Chemie an der kurz vorher errichteten Royal Institution, gab diese Stelle aber wegen seiner schwankenden Gesundheit schon 1813 wieder auf und brachte nun einige Jahre in Frankreich und Italien zu. Seit 1820 lebte er wieder in England, wo er zum Präsidenten der Royal Society gewählt wurde, aber schon 1827 nötigte ihn seine geschwächte Gesundheit, wieder südliche Gegenden aufzusuchen. Am 29. Mai 1829 starb er, auf der Rückreise nach England, in Genf.[31a])

Davys wissenschaftliche Arbeiten haben großen Teils die Einwirkung des elektrischen Stromes auf chemische Verbindungen

[31a]) Näheres: Wilh. Ostwald, Große Männer, Leipzig 1909, S 21.

zum Gegenstand, oder stehen dazu mittelbar in Beziehung. Der erste große Erfolg in dieser Richtung war die Isolierung der Alkalimetalle durch Elektrolyse des Ätzkalis und Ätznatrons im Jahre 1807. Schon im nächsten Jahre folgte die Zerlegung des Baryts, Strontians, Kalks und der Magnesia. Hierdurch wurde die schon früher vermutete zusammengesetzte Natur der Alkalien und alkalischen Erden sicher bewiesen; zugleich erhielt die Experimentierkunst dadurch Reduktionsmittel von einer bis dahin ungeahnten Wirksamkeit.

Von tiefgreifender Wichtigkeit für die Entwickelung der chemischen Grundlehren war dann seine Untersuchung über das Chlor. Dieses hielt, wie wir sahen, Berthollet für eine Verbindung von Salzsäure und Sauerstoff, während Lavoisier schon die Salzsäure für eine Sauerstoffverbindung erklärt hatte. Zwar hatten schon Gay-Lussac und Thénard sich vergeblich bemüht, im Chlor den Sauerstoff direkt nachzuweisen, aber im wesentlichen blieb man doch bei der früheren Ansicht. Davy wies auf das Gezwungene derselben hin und zeigte, daß die Tatsachen viel besser durch die Annahme erklärt werden, das Chlor sei ein einfacher Körper, der mit Wasserstoff das salzsaure Gas, mit Metallen Salze bildet. Auch konnte er durch Einwirkung von Kalium die Salzsäure zerlegen, unter Entwickelung von Wasserstoff und Bildung von Chlorkalium. So begründete er die Theorie der Haloidsäuren und Haloidsalze und beseitigte die noch von Lavoisier überkommene Ansicht, daß alle Säuren und Salze sauerstoffhaltig seien. Freilich drang er damit nicht gleich durch und Berzelius hat die Berechtigung seiner Ansicht lange nicht anerkennen wollen. Erst als im Jahre 1821 Faraday mehrere Verbindungen des Chlors mit Kohlenstoff entdeckte, ließ sich die alte Lehre nicht mehr halten, und auch Berzelius bekannte sich nun zu Davys „chloristischer Theorie". Als Wöhler 1823 in Stockholm bei Berzelius arbeitete, hatte die alte Köchin Anna, die in seinem sehr einfachen Laboratorium zugleich Faktotum war, beim Ausspülen eines Kolbens bemerkt, daß er nach oxydierter Salzsäure riecht, worauf ihr Berzelius bemerkte: „Anna, du mußt jetzt nicht mehr von oxydierter Salzsäure sprechen; von heute an mußt du Chlor sagen".

Die Beschäftigung mit den Wirkungen des elektrischen Stromes auf chemische Verbindungen regte Davy auch zu theoretischen Be-

trachtungen über das Wesen der chemischen Verwandtschaft an. Seine Ansicht ging dahin, daß die Berührung zweier Körper, die mit Affinität zueinander begabt sind, die entgegengesetzten Elektrizitäten in ihnen frei macht, und daß dadurch eine Spannung entsteht, bis schließlich die Kohäsion jedes der beiden Körper überwunden wird, und unter Ausgleich der entgegengesetzten Elektrizitäten chemische Verbindung eintritt. Bei genügender Stärke der Spannung könne dieser Ausgleich unter Feuererscheinung vor sich gehen. In diesen Gedanken lagen die Keime zur späteren Ausbildung der elektrochemischen Theorie durch Berzelius.

Von andern Arbeiten Davys seien noch erwähnt seine Untersuchungen über die Flamme, welche zur Erfindung der noch heute nach ihm benannten Sicherheitslampe führten und ihn dadurch zum Wohltäter der Bergleute machten; ferner Forschungen über Schwefel, Phosphor, die Entdeckung mehrerer Oxydationsstufen des Chlors usw. Auch zur Kenntnis des Jods hat er wertvolle Beiträge geliefert.

Louis Jacques Thénard, geboren am 4. Mai 1777 zu Louptière bei Nogent sur Seine als Sohn eines einfachen Bauern, kam im Alter von 17 Jahren nach Paris. Da seine geringen Mittel es ihm nicht ermöglichten, als Schüler in ein Laboratorium einzutreten, so bat er Vauquelin um eine Stelle als Laborationsdiener. Nachdem er drei Jahre in dieser bescheidenen Stellung geblieben war, verschaffte ihm Vauquelin einen Platz als Lehrer in einem Pensionat, und nun stieg er bald. Er wurde Professor an der Ecole polytechnique, am Collège de France und an der Faculté des sciences in Paris. Gestorben den 20. Juni 1857 zu Paris, 80 Jahre alt, als Pair de France und Chancelier de l'Université. Thénard hat eine Reihe ausgezeichneter Arbeiten für sich gemacht, außerdem aber besonders wichtige in Gemeinschaft mit Gay-Lussac. Auch war er ein erfolgreicher Lehrer und Schriftsteller. — 1818 entdeckte er das Wasserstoffsuperoxyd, und zusammen mit Dulong studierte er die von Döbereiner entdeckte Entzündung des Wasserstoffs durch Platin. Von seinen Entdeckungen auf unorganisch-chemischem Gebiete ist wohl noch heute am bekanntesten das nach ihm Thénardsblau genannte Kobaltaluminat. — Von organischen Verbindungen studierte er besonders eingehend die Ester (damals Äther genannt), deren große Mannigfaltigkeit er dadurch erklärte, daß jede Säure, wasserfrei gedacht, sich mit

Alkohol verbinden könne. — Gemeinsam mit Gay-Lussac gelang ihm die Darstellung der Alkalimetalle ohne Anwendung des elektrischen Stromes, was damals ihre Bereitung in größerem Maßstabe und daher eine vielseitigere Anwendung ermöglichte. Im Verlaufe dieser Arbeiten entdeckten beide das Kalium- und Natriumsuperoxyd. Sie stellten ferner die reine Fluorwasserstoffsäure, das Borfluorid und das freie Bor dar. Ihre Versuche zur Zerlegung des Chlors wurden schon erwähnt. — Ein großes Verdienst erwarben sie sich um die Fortbildung der quantitativen Analyse organischer Verbindungen, welche seit Lavoisier kaum Fortschritte gemacht hatte, und noch viel zu ungenau war, um aus ihren Ergebnissen sichere Schlüsse auf die Zusammensetzung der analysierten Verbindungen zu erlauben. Gay-Lussac und Thénard verbrannten mit einer gewogenen Menge chlorsauren Kaliums in einem eigenartigen Apparat und fingen die entwickelten Gase auf, deren Messung ihnen die Zusammensetzung der untersuchten Verbindung ergab. Sie erzielten damit z. T. ziemlich genaue Resultate, aber die Ausführung solcher Analysen war immer noch schwierig.[31b])

Die Proutsche Hypothese.

Im Jahre 1815 trat der Engländer Prout mit der Ansicht hervor, die Atomgewichte der Elemente seien ganze Vielfache von dem des Wasserstoffs. Obwohl die damals ermittelten Atomgewichte noch kaum genau genug waren, um an ihnen die Berechtigung dieser Hypothese zu prüfen, wurde sie doch sehr ernsthaft erörtert, und sie hatte jedenfalls die gute Wirkung, zu genaueren Atomgewichtsbestimmungen anzuregen. Berzelius, der sich um diesen Zweig chemischer Forschung ganz außerordentliche Verdienste erworben hat, gab in dem gleichen Jahr 1815 eine Tabelle der Atomgewichte heraus, von denen einige mit der Proutschen Hypothese stimmten, andere nicht. Er hielt aber eine sorgfältige Prüfung für geboten, und führte zu diesem Zwecke 1830 eine Anzahl neuer Atomgewichtsbestimmungen des Bleis aus. Das Ergebnis war der Proutschen Hypothese entgegen, so daß er sie dadurch für widerlegt erklärte.

[31b]) Nähere Beschreibung mit Abbildung ihres Apparates findet sich in Graebes Geschichte der organischen Chemie, Berlin 1920. S. 19 f.

Dennoch ist die Annahme Prouts in späteren Jahren immer wieder aufgetaucht, und das ist auch nicht zu verwundern. Es lag ihr offenbar, ob bewußt oder unbewußt, der Gedanke zugrunde, daß die so verschiedenen Elemente aus ein und derselben Urmaterie bestehen, und daß diese Urmaterie der Wasserstoff sei. Dann wären die elementaren Atome aus einer größeren oder kleineren Anzahl von Wasserstoffatomen zusammengesetzt, und ihre Gewichte mußten notwendig ganze Vielfache von dem Atomgewicht des Wasserstoffs sein. Wie wir sehen werden, ist auch durch spätere Bestimmungen die Proutsche Hypothese nicht bestätigt worden. Aber der ihr zugrunde liegende Gedanke hat sich schließlich doch als richtig erwiesen und hat im Periodischen System der Elemente seinen besseren Ausdruck gefunden.

Wir kommen nun zu den Arbeiten eines Mannes, der durch Jahrzehnte einen maßgebenden Einfluß auf die chemische Forschung ausgeübt hat:

Jöns Jacob Berzelius. Er wurde am 29. August 1779 in Wafnersunda bei Linköping in Ostgotland geboren. Sein Vater, der in Linköping Schulvorstand war, starb schon 1783. Berzelius studierte in Upsala Medizin und Chemie; 1802 wurde er Adjunkt der Medizin, Pharmazie und Botanik, 1807 Professor der Medizin und Pharmazie an der medizinischen Schule in Stockholm. 1815 erhielt er die Professur für Chemie am chirurgisch-medizinischen Institut. 1818 ernannte ihn die Stockholmer Akademie zu ihrem ständigen Sekretär. 1832 legte er die Professur nieder, entfaltete aber noch lange eine sehr fruchtbare Tätigkeit. Er starb den 7. August 1848.[32])

Berzelius hat durch klassische Untersuchungen auf den verschiedensten Gebieten die Chemie in einem Grade bereichert, wie es nur ganz wenigen Auserwählten vergönnt war. Aus seinem Laboratorium ging eine Anzahl ausgezeichneter Chemiker hervor, von denen hier nur Eilhard Mitscherlich, Heinrich Rose,

---

[32]) Jacob Berzelius, selbstbiographische Aufzeichnungen, herausgegeben von H. G. Söderbaum, bearbeitet von G. W. A. Kahlbaum (Leipzig 1903). — Berzelius Werden und Wachsen von H. G. Söderbaum (Leipzig 1899). In den Aufzeichnungen S. 80 berichtet Berzelius über ein Zusammentreffen mit Goethe in Marienbad im Jahre 1821, wo der große Dichter sich von ihm über chemische und geologische Fragen hoch erfreut belehren ließ.

Friedrich Wöhler, Arfvedson, Mosander genannt seien; ferner die Mineralogen Gustav Rose (Bruder des Chemikers) und Nordenskjöld, sowie der Physiker Gustav Magnus.

Außerdem entwickelte Berzelius eine höchst fruchtbare literarische Tätigkeit. Sein großes Lehrbuch der Chemie (die fünfte Auflage erschien deutsch 1843—1848 in 5 Bänden) wurde von Wöhler ins Deutsche übersetzt. Von großem Einfluß waren ferner seine „Jahresberichte über die Fortschritte der physischen Wissenschaften", die er von 1821—1848 herausgab und die gleichfalls in deutscher Übersetzung erschienen. In diesen hat er nicht nur eingehend über die Ergebnisse chemischer Forschung berichtet, sondern auch eine durchdringende Kritik geübt, welche oft dem Fortschritte der Wissenschaft in ausgezeichneter Weise gedient hat. Manchen Arbeiten hat er durch seine Würdigung zur verdienten Anerkennung bei den Fachgenossen verholfen. Natürlich konnte es aber nicht fehlen, daß er dabei seine subjektive Meinung zum Ausdruck brachte, welche doch auch nicht unfehlbar war. Insbesondere im höheren Alter war es ihm nicht gegeben, der neueren Entwickelung theoretischer Ansichten gerecht zu werden, so daß er schließlich wissenschaftlich vereinsamte — ein tragisches Geschick, das manche ausgezeichneten Forscher mit ihm teilten.

„Als er mich (1823) in sein Laboratorium führte" — so berichtete Wöhler[33]) — „war ich wie in einem Traume, wie zweifelnd, ob es Wirklichkeit sei, daß ich mich in diesen klassischen Räumen befinde. Neben dem Wohnzimmer gelegen, bestand es aus zwei gewöhnlichen Stuben mit der einfachsten Einrichtung; man sah darin weder Öfen noch Dampfabzüge, weder Wasser- noch Gasleitung. In der einen Stube standen zwei gewöhnliche Arbeitstische von Tannenholz; an dem einen hatte Berzelius seinen Arbeitsplatz, an dem andern ich den meinigen. An den Wänden waren einige Schränke mit den Reagentien aufgestellt, die nicht in allzu reichlicher Auswahl vorhanden waren, denn als ich zu meinen Versuchen Blutlaugensalz bedurfte, mußte ich es mir von Lübeck erst kommen lassen. In der Mitte der Stube standen die Quecksilber-

[33]) Jugenderinnerungen eines Chemikers, Berichte der Deutschen chemischen Gesellschaft, 8, 840 [1875]; A. W. Hofmann, Zur Erinnerung an Friedrich Wöhler, ebenda, 15. 3139 [1882]; Sonderabdruck Berlin 1883.

wanne und der Glasblasetisch, letzterer in einem in den Stubenofen-Schornstein mündenden Rauchfang von Wachstaffet. Die Spülanstalt bestand aus einem Wasserbehälter von Steinzeug mit Hahn und einem darunter stehenden Topfe. In dem andern Zimmer befanden sich die Wagen und andere Instrumente. In der Küche, in der die alte gestrenge Anna, Köchin und Faktotum des nordischen Meisters, der damals noch Junggeselle war, das Essen bereitete, standen ein kleiner Glühofen und das fortwährend geheizte Sandbad." — Auch sonst waren die experimentellen Hilfsmittel sehr beschränkt. So berichtet Berzelius in seinen selbstbiographischen Aufzeichnungen S. 46 ungefähr aus dem Jahre 1808: „In Schweden gab es nur einen einzigen Platintiegel, der Hisinger gehörte; er stellte ihn mir freundschaftlich zur Verfügung, doch war er für meine Wage zu schwer."

Unter Berzelius' Arbeiten seien hier zunächst diejenigen erwähnt, welche sich auf die Ausbildung der analytischen Chemie erstrecken. Hier erwarb er sich die größten Verdienste durch Einführung zweckmäßiger und genauer Trennungsmethoden. Beispielsweise die Anwendung der Flußsäure bei der Analyse der Silikate, die Anwendung des Chlors zur Trennung der Metalle, die flüchtige Chloride bilden, von solchen, deren Chloride nicht flüchtig sind. Auch die qualitative Analyse förderte er durch Verbesserung ihrer Methoden, wobei er eine vorzügliche Anleitung zu Lötrohruntersuchungen gab.

Bei seinen zahlreichen Mineralanalysen wurde er auch auf eine Anzahl neuer Elemente aufmerksam. So entdeckte er 1803 gemeinsam mit Hisinger und gleichzeitig mit Klaproth die Ceroxyde, die er als Sauerstoffverbindungen eines neuen Metalles erkannte; 1818 im Flugstaub einer Schwefelsäurefabrik das Selen, 1828 die Thorerde. Eine Anzahl damals noch nicht im freien Zustande bekannter Elemente hat er zuerst isoliert, so das Silicium, das Zirkonium, Tantal und andere. Alle diese Körper hat er auf das eingehendste und genaueste untersucht. — Auch das Ammoniumamalgan hat er entdeckt (mit Hisinger).

Die Schärfe seiner quantitativen Analysen befähigte Berzelius ganz besonders zur Ausführung genauer Atomgewichtsbestimmungen, und in dieser Richtung hat er eine staunenswerte Arbeit geleistet. In der Zahl der von ihm ausgeführten Be-

stimmungen wird er von keinem vor und nach ihm erreicht, in der Genauigkeit von keinem Zeitgenossen übertroffen. Erst die Verfeinerung der Methoden in der neuesten Zeit hat eine noch größere Genauigkeit ermöglicht, als sie Berzelius erreichbar war; auf Jahrzehnte hinaus aber waren die von ihm ermittelten Zahlen für die meisten Elemente maßgebend. — Dabei ist bemerkenswert, daß Berzelius die Atomgewichte nicht auf den Wasserstoff bezog, sondern auf den Sauerstoff, dessen Atomgewicht er gleich 100 setzte. Er tat dies offenbar in der Erwägung, daß die Atomgewichte der meisten Elemente aus der Analyse ihrer Sauerstoffverbindungen abgeleitet wurden, woraus sich direkt das Verhältnis zum Atomgewicht des Sauerstoffs ergibt. Später ist man wieder auf die Wasserstoffeinheit zurückgekommen; doch ist ja neuerdings der Sauerstoff in anderer Form, als O = 16, wieder zur Grundlage der Atomgewichte gemacht worden. — Auch hinsichtlich der Auswahl zwischen verschiedenen möglichen Atomgewichten eines Elementes hat Berzelius Entscheidungen getroffen, die meist durch die spätere Forschung bestätigt wurden.

Von tiefgreifendem Einfluß auf die Entwickelung der theoretischen Anschauungen vom Wesen der chemischen Verbindungen waren Berzelius' elektrochemische Arbeiten. Schon 1803 untersuchte er gemeinsam mit Hisinger die Wirkung des galvanischen Stroms auf die Lösungen von Salzen. Da diese hierdurch in Säure und Basis zerlegt werden, wobei die Säure zum positiven, die Basis zum negativen Pol wandert, so schloß er auf einen elektrischen Gegensatz zwischen den beiden Salzbestandteilen, und diesen Schluß dehnte er später, gestützt auf seine eigenen Erfahrungen und auf die anderer, auf alle chemischen Verbindungen aus. So entstand seine dualistisch-elektrochemische Theorie, nach der alle Verbindungen aus einem positiven und einem negativen Bestandteile zusammengesetzt sein sollten: die Basen aus den positiven Metallen und dem negativen Sauerstoff, die Säuren aus demselben negativen Sauerstoff und einem positiven Nichtmetall. Diese treten dann in der obigen Weise infolge ihrer Polarität zu Salzen zusammen. Die chemische Verwandtschaft wurde hierdurch auf die Anziehung der entgegengesetzten Elektrizitäten zurückgeführt. Da es aber nur zwei Elektrizitäten gibt, so mußten in allen chemischen Verbindungen zwei Bestandteile, einfache oder zusammengesetzte, angenommen werden. Dies fand auch seinen Ausdruck

in der Benennung der Verbindungen. So hieß das schwefelsaure Salz des Kupfers: schwefelsaures Kupferoxyd; das des Kaliums schwefelsaures Kaliumoxyd oder kürzer schwefelsaures Kali u. s. f.

Ein außerordentliches Verdienst erwarb sich Berzelius durch die Einführung der chemischen Zeichensprache, welche noch heute unserer Formulierung aller chemischen Verbindungen und Vorgänge zugrunde liegt. Da er sich im Laufe der Zeit mehrfach genötigt sah, Atomgewichte zu ändern, so änderten sich damit auch die Formeln mancher Verbindungen. Dem Wasser erteilte er auf Grund seiner Zusammensetzung aus 2 Vol. Wasserstoff und 1 Vol. Sauerstoff die Formel H_2O; später schrieb er es $\dot{\text{Ħ}}$, worin das durchstrichene H ein Doppelatom Wasserstoff bedeutete und der über das H gesetzte Punkt ein Atom Sauerstoff. Entsprechend bezeichnete er andere Verbindungen. In der 5. Auflage seines Lehrbuches der Chemie, die in den 40er Jahren erschien, formulierte er:

H_2O	Cu_2O	CuO	SO_3		
$\dot{\text{Ħ}}$	$\dot{\text{Ȼ}}\text{u}$	$\dot{\text{C}}\text{u}$	$\dddot{\text{S}}$	$\dot{\text{C}}\text{u}\dddot{\text{S}}$	$\dot{\text{K}}\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\text{N̶}}$
Wasser	Kupfer-oxydul	Kupfer-oxyd	Schwefel-säure	schwefelsaures Kupferoxyd	salpetersaures Kali

Die beiden letzten Formeln lassen seine elektrochemisch-dualistische Betrachtung erkennen. In ihnen sind Kupferoxyd und Kali die positiven, Schwefelsäure und Salpetersäure die negativen Bestandteile. Als Basen galten damals die Metalloxyde, als Säuren die heutigen Säureanhydride. Die jetzigen Säuren und Basen wurden als Hydrate aufgefaßt und formuliert; für Kaliumhydroxyd sagte man Kaliumoxydhydrat oder Kalihydrat und schrieb es $KO . H_2O$ oder $\dot{\text{K}}\dot{\text{Ħ}}$ für Schwefelsäure (Schwefelsäurehydrat), $H_2O . SO_3$ oder $\dot{\text{Ħ}} . \dddot{\text{S}}$.

Eine wesentliche Bereicherung erfuhr die Kenntnis der Säuren, Basen und Salze durch Berzelius, indem dieser zeigte, daß in ihnen der Sauerstoff durch Schwefel ersetzt werden kann und daß in den so entstehenden Verbindungen derselbe Gegensatz bemerkbar ist. So entdeckte er die neuen Klassen der jetzt als Sulfo- oder Thiobasen, -säuren und -salze bezeichneten Verbindungen. Ihre Zusammensetzung drückte er in ähnlicher Weise aus wie die der entsprechenden Sauerstoffverbindungen, indem er über die Atomzeichen der mit Schwefel verbundenen Elemente einen oder mehrere Striche setzte, deren jeder ein Schwefelatom bedeutete, z. B.:

$\overset{\prime}{Ag}$	$\overset{\prime}{Cu}$	$\overset{\prime\prime\prime}{\overline{As}}$	$\overset{\prime\prime\prime}{\overline{Sb}}$	$\overset{\prime}{Ag}_3 . \overset{\prime\prime\prime}{\overline{Sb}}$
Schwefelsilber	Schwefelkupfer	Schwefelarsen	Schwefelantimon	Dunkles Rotgültigerz

Von großem allgemeinem Interesse sind auch seine Erörterungen über die katalytischen Erscheinungen, durch welche er zerstreute Einzeltatsachen unter einen gemeinsamen Gesichtspunkt brachte und dadurch der weiteren Forschung die Richtung wies. Leider kam er dadurch in eine unerfreuliche Differenz mit Liebig — wir werden davon noch hören.

Berzelius hat auch die organische Chemie durch wichtige Arbeiten in hohem Grade gefördert. Eine wesentliche Verbesserung erfuhr durch ihn schon die Elementaranalyse organischer Verbindungen. Während man früher auf den Wasserstoffgehalt der zu untersuchenden Substanz aus dem Gewichte des nur indirekt bestimmten, bei der Verbrennung sich bildenden Wassers geschlossen und die gebildete Kohlensäure dem Volumen nach bestimmt und dann auf Gewicht reduziert hatte, zeigte Berzelius, wie man beide Verbrennungsprodukte direkt dem Gewichte nach bestimmen könne. Zu diesem Zwecke verbrannte er die Substanz mit einer Mischung von chlorsaurem Kalium und Chlornatrium, fing das entstehende Wasser in einer gewogenen, mit Chlorcalcium gefüllten Röhre auf und das sich entwickelnde Gemisch von Sauerstoff und Kohlensäure in einer durch Quecksilber abgesperrten Glocke. In diese brachte er dann ein gewogenes, mit Kali gefülltes Gefäß, dessen Gewichtszunahme ihm die gebildete Kohlensäure ergab.[33a]) So analysierte er eine Anzahl organischer Verbindungen, wie die Essigsäure, Oxalsäure, Bernsteinsäure, Weinsäure, Zitronensäure, den Rohrzucker, Milchzucker u. a. Dadurch lieferte er zuerst den sicheren Nachweis, daß auch die organischen Verbindungen den stöchiometrischen Gesetzen folgen.

Auch sonst übte Berzelius vielfach einen bestimmenden Einfluß auf die Entwickelung der organischen Chemie aus, worüber noch zu berichten sein wird. Hier sei nur noch erwähnt sein Anteil an der Ausbildung des Isomerie-Begriffes. Den ersten Beobachtungen von Verbindungen, die bei ganz verschiedenen Eigen-

[33a]) Abbildung seines Apparates in Graebes Geschichte der organischen Chemie I, 21.

schaften die gleiche Zusammensetzung haben sollten, stand er skeptisch gegenüber; schließlich aber überzeugte er sich von der Richtigkeit der Sache, und nun faßte er den Begriff gleich mit der ihm eigenen Schärfe, führte den Namen Isomerie ein und unterschied zugleich die besonderen Fälle der Metamerie und Polymerie. Auch davon wird noch die Rede sein.

Auch auf die Mineralogie hat Berzelius durch zahlreiche Mineralanalysen einen höchst fördernden Einfluß ausgeübt. Er führte den Beweis, daß die „Kieselerde" eine Säure ist und die kieselhaltigen Mineralien ihre Salze, welche ebenso wie die künstlich dargestellten Verbindungen nach Atomgewichtsverhältnissen ihrer Bestandteile zusammengesetzt sind. Dadurch wurde erst eine chemische Klassifikation der Mineralien möglich.

Wie schon kurz erwähnt, hat Berzelius nicht nur durch seine genauen Analysen für viele Elemente die Grundlage zur Bestimmung ihrer Atomgewichte gegeben, sondern auch die Auswahl zwischen verschiedenen möglichen Atomgewichten getroffen. Hier stützte er sich zunächst auf das Volumgesetz Gay-Lussacs, indem er die Atomgewichte der Elemente ihren Gasdichten gleich setzte. Ein Übelstand war es aber, daß die Zahl der gasförmigen oder leicht vergasbaren Elemente nur klein war und dieses Prinzip deshalb auf die Mehrzahl der Elemente, insbesondere auf fast alle Metalle, nicht anwendbar war. Für diese mußte er Wahrscheinlichkeitsgründe heranziehen, was natürlich nur von Fall zu Fall geschehen konnte. So nahm er z. B. an, daß von den beiden basischen Oxyden des Eisens das stärker basische Eisenoxydul auf 1 Atom Eisen 2 Atome Sauerstoff enthalte, das schwächer basische Eisenoxyd deren 3. Daraus leitete er für das Eisen das auf Sauerstoff gleich 100 bezogene Atomgewicht 339,2 ab, was auf $O = 16$ bezogen 54,27 ergibt, also annähernd das heute gültige Atomgewicht 55,84.

Aber bald ergaben sich neue Anhaltpunkte. Das Jahr 1819 brachte zwei wichtige Entdeckungen: das Gesetz der Atomwärmen von Dulong und Petit und Mitscherlichs Gesetz des Isomorphismus.

Dulong und Petit hatten für eine größere Anzahl starrer Elemente die spezifischen Wärmen bestimmt und gefunden, daß diese sich nahezu umgekehrt verhalten wie die von ihnen angenommenen Atomgewichte. Unter der Voraussetzung, daß dies ein all-

gemeines Gesetz ist, ließ sich dasselbe zur Bestimmung, und gegebenen Falles zur Berichtigung der Atomgewichte benutzen. Dieses Gesetz läßt sich bekanntlich auch so ausdrücken, daß bei den Elementen im starren Zustande das Produkt aus Atomgewicht und spezifischer Wärme den gleichen Wert hat. Das Produkt, welches auch als Atomwärme bezeichnet wird, ist im Mittel ungefähr gleich 6.4. Diese Zahl braucht man nur durch die spezifische Wärme des betreffenden Elementes zu dividieren, um dessen Atomgewicht zu erhalten. Nicht genau, dafür aber derart, daß entschieden wird, ob ein angenommener Wert das wahre Atomgewicht ist, oder ob er mit einer kleinen ganzen Zahl multipliziert oder dividiert werden muß.

Bekanntlich hat sich dieses Gesetz bei näherer Prüfung nicht als ganz allgemein gültig erwiesen. Besonders für einige nicht metallische Elemente, Kohlenstoff, Bor und Silicium, wurden spezifische Wärmen ermittelt, welche sich dem Gesetze der Atomwärmen durchaus nicht unterordnen. Außerdem ergaben spätere Untersuchungen bei manchen Elementen eine beträchtliche Abhängigkeit der spezifischen Wärme von der Temperatur, so daß Zweifel auftauchen mußten, bei welchen Temperaturen die spezifischen Wärmen vergleichbar sind. Immerhin zeigte es sich, daß die Atomwärmen der starren Metalle bei gewöhnlicher Temperatur nicht allzusehr von dem Mittelwerte 6,4 abweichen; gerade für diese Elemente war es aber besonders wertvoll, einen neuen Anhalt zur Bestimmung der Atomgewichte zu gewinnen, weil auf sie das Volumgesetz keine Anwendung finden konnte.

Im Jahre 1818 untersuchte Eilhard Mitscherlich die Salze der Arsensäure und der Phosphorsäure. In diesen beiden Säuren nahm man damals auf je 1 Atom Arsen bzw. Phosphor 5 Atome Sauerstoff an. Ihre Salze mit derselben Basis waren gleich zusammengesetzt, und Mitscherlich fand, daß solche Salze auch die gleiche Kristallform besaßen. Das konnte er z. B. an den sauren Kaliumsalzen zeigen, denen nach unserer heutigen Schreibweise die Formeln KH_2PO_4 und KH_2AsO_4 zukommen. Mitscherlich suchte zunächst erfolglos nach andern Säuren, welche mit derselben Base analog zusammengesetzte und gleich kristallisierende Salze geben, aber er fand umgekehrt Salze verschiedener Basen, welche mit derselben Säure gleich kristallisierende Salze bilden. Dieses Verhältnis stellte er zuerst an den Salzen des Kalis und des Ammoniaks fest; dann an denen des Kalk, Baryt und Strontian, an

den kohlensauren Salzen des Kalks, des Zinks, des Eisen- und Manganoxyduls usw. Später fanden sich dann auch weitere Säuren, deren Salze in demselben Verhältnis zueinander standen, wie die der Schwefelsäure und der Chromsäure. — Bekannt ist, daß die Nichtübereinstimmung zwischen den Kristallformen des Kalkspates und denen des Witherits und Strontianits anfangs Schwierigkeiten machte, daß diese aber durch die Entdeckung des Dimorphismus ihre Lösung gefunden haben.

Berzelius erkannte sogleich die große Bedeutung dieser Erscheinung, die als Isomorphismus bezeichnet wurde, für die atomistische Theorie. Ausgehend von der Erkenntnis, daß isomorphe Vertretung verschiedener Elemente nur Atom für Atom stattfindet, sah er sich veranlaßt, eine Anzahl der früher von ihm angenommenen Atomgewichte zu ändern; in gleichem Sinne, aber weniger entscheidend, verwertete er auch das Gesetz der Atomwärmen, betrachtete aber vor allem das Volumgewicht gasförmiger Elemente als deren Atomgewicht. In der 5. Auflage seines Lehrbuches gab er eine Zusammenstellung der damals, 1845, von ihm als die wahrscheinlichsten angenommenen Atomgewichte, aus der hier einige Proben folgen mögen. Zur Beurteilung ihrer Genauigkeit habe ich die auf O = 100 bezogenen Werte auf O = 16 umgerechnet und die heute gültigen Werte daneben gesetzt.

	Berzelius 1845		1919
	O = 100	O = 16	O = 16
Wasserstoff	6,24	0,998	1,008
Kohlenstoff	75,12	12.02	12,005
Schwefel	200,75	32,12	32,06
Stickstoff	87,53	14,005	14,01
Chlor	221,64	35,46	35,46
Phosphor	196,02	31,36	31,04
Arsen	469,40	75,10	74,96
Silber	1349,66	215,95	107,88
Quecksilber	1251,29	200,21	200.6
Kupfer	395,60	63,30	63.57
Blei	1294,64	207,23	207,20
Eisen	350,53	56,08	55,84
Zink	406 59	65,06	65.37
Calcium	251,65	40,26	40,07
Natrium	289,73	46,35	23,00
Kalium	488,86	78,22	39,10

Die meisten dieser Zahlen kommen den heute gültigen schon recht nahe; auffallend sind aber die Werte für Silber und die Alkalimetalle, welche Berzelius doppelt so groß annahm, als sie später bestimmt wurden, obwohl die Atomwärme des Silbers von Dulong und Petit ermittelt war und auf ein halb so großes Atomgewicht hinwies.[33b]) — Die Abweichung im Atomgewichte des Wasserstoffs zeigt, wie recht Berzelius hatte, nicht dieses Element zur Grundlage der Atomgewichte zu wählen, sondern den Sauerstoff.

Der Entdecker des Isomorphismus, Eilhard Mitscherlich, wurde am 7. Januar 1794 zu Neuende bei Jever in Oldenburg geboren. 1811 ging er nach Heidelberg, um orientalische Sprachen zu studieren; 1813 wandte er sich nach Paris, wo er Aussicht hatte, sich einer Gesandtschaft nach Persien anzuschließen. Der Sturz Napoleons zerstörte diese Hoffnungen. Er ging nun nach Göttingen, wo er seine orientalischen Sprachstudien fortsetzte. Da er schließlich zu der Erkenntnis kam, daß er seinen sehnlichen Wunsch, große Weltreisen zu machen, auf diesem Wege nicht der Erfüllung näher brachte, und glaubte, daß ihm dies als Schiffsarzt eher gelingen würde, so begann er 1817 in Göttingen das Studium der Medizin. Dadurch wurde er zu chemischen Studien unter Stromeyer veranlaßt, der schon damals, vor Liebig, in seinem Laboratorium praktischen Unterricht in der Chemie erteilte. — 1818 ging er nach Berlin. Durch seine schon im folgenden Jahre gemachte Entdeckung des Isomorphismus lenkte er die Aufmerksamkeit des gerade dort anwesenden Berzelius auf sich und begleitete diesen mit Unterstützung des Staates zu seiner weiteren Ausbildung nach Stockholm. Hier blieb er, bis er 1821 als Nachfolger Klaproths Professor der Chemie an der Berliner Universität wurde. In dieser Stellung blieb er bis zu seinem Tode am 28. August 1863. Seine Bemühungen, die preußische Regierung zur Errichtung eines Unterrichts-Laboratoriums zu bestimmen, hatten keinen Erfolg, worüber, wie wir noch sehen werden, Liebig die Schale seines flammenden Zornes ausgoß. Im Anschluß an seine Untersuchungen über den Isomorphismus entdeckte Mitscherlich auch den Dimorphismus, wie er z. B. zwischen Kalkspat und Aragonit zu Tage tritt. Ferner fand er die Erklärung dafür, daß bei isomorphen Körpern kleine Verschie-

---

[33b]) Näheres darüber: Brauner in Abeggs Handbuch der anorganischen Chemie II, 1, 204 f.

denheiten der Kristallwinkel gefunden werden, in der verschiedenen thermischen Ausdehnung nach den Richtungen der ungleichen Achsen. — Auch entdeckte er den Dimorphismus des Schwefels.

Mitscherlich hat auch auf andern Gebieten der Chemie ausgezeichnete Arbeiten ausgeführt, von denen hier nur die wichtigsten erwähnt werden können. So die künstliche Darstellung von Mineralien, die Entdeckung der Selensäure, seine Untersuchung der Mangan- und Übermangansäure. Auch die unorganische Analyse verdankt ihm manchen Fortschritt, z. B. die Anwendung des Gemisches von kohlensaurem Kali-Natron zum Aufschließen der Silikate. In der organischen Chemie sind zu nennen seine Untersuchungen über die Ätherbildung. Er erkannte, daß die Schwefelsäure dabei schließlich unverändert zurückbleibt und daß eine ganze Reihe von Umsetzungen analog verlaufen. Für solche Vorgänge führte er den Ausdruck Wirkungen durch Kontakt ein, der von Berzelius durch Katalyse ersetzt wurde. 1834 entdeckte er die Abspaltung des Benzols aus der Benzoesäure und seine Überführung in Nitrobenzol, Azobenzol und Benzolsulfosäure. — Erwähnt sei ferner noch sein Nachweis des elementaren Phosphors bei forensischen Untersuchungen und sein Polarisationsapparat, der erste, der für die Praxis in der Zuckerindustrie brauchbar war. — Mitscherlich hat auch umfassende geologische Untersuchungen ausgeführt, die ihn zu häufigen Reisen veranlaßten.

Im Jahre 1827 veröffentlichte Dumas seine Methode der Dampfdichte-Bestimmung, mit deren Hilfe er u. a. die Dampfdichten des Jods, des Quecksilbers, später auch die des Schwefels, Phosphors und Arsens bestimmte. Für die vier letztgenannten Elemente ergaben sich hieraus Atomgewichte, welche von den von Berzelius 1826 angenommenen abwichen, nämlich für Schwefel, auf Sauerstoff = 16 bezogen, 96 (gegen 32,2 nach Berzelius), für Phosphor 62,8 (gegen 31,4), für Arsen 150 (gegen 75), für Quecksilber 101 (gegen 202,6). Diese Werte stehen in einfachem rationalen Verhältnis zu den von Berzelius angenommenen Atomgewichten, und Dumas hielt es für berechtigt, diese danach abzuändern. Das hatte auch eine Änderung in der Formulierung der Verbindungen zur Folge, so die der Phosphorsäure P_2O_5

in PO_5, die des Phosphorwasserstoffs aus PH_3 in PH_6. Letztere Änderung hatte den Übelstand, daß durch sie die Ähnlichkeit mit der Formel des Ammoniaks, NH_3, verloren ging. — Eine entsprechende Änderung für den Schwefel vorzunehmen, wodurch die Schwefelsäure die Formel SO (statt SO_3) erhalten hätte, wagte er doch nicht, sondern vermutete hier eine Ausnahme. Berzelius machte daraufhin geltend, daß dann auch bei Phosphor und Quecksilber solche Ausnahmen bestehen können, und hielt an seinen Atomgewichten fest. Zugleich aber schloß er aus den Bestimmungen von Dumas, daß sich die Gasdichten der Elemente nicht notwendig wie ihre Atomgewichte verhalten, was besonders für die nicht permanent gasförmigen Elemente gelte.

Jean Baptiste André Dumas wurde am 14. Juli 1800 in dem Städtchen Alais im Departement du Gard geboren. Sein Vater war ein feingebildeter Mann, der in Alais die Stelle eines Sekretärs der Munizipalität bekleidete. Er selbst dachte erst daran, die Marine-Laufbahn zu ergreifen, mußte diesen Plan aber infolge der politischen Ereignisse von 1814—15 aufgeben und trat bei einem Apotheker in seiner Vaterstadt in die Lehre. Da er hier wenig Gelegenheit zu wissenschaftlicher Fortbildung fand, so wanderte er 1816 zu Fuß nach Genf, wo er in die Pharmacie Le Royer eintrat. Diese war mit einem Laboratorium verbunden, in dem eifrig experimentiert wurde. Da es an Apparaten zur Aufsammlung von Gasen fehlte, so wurden Uhrgläser mittels Wachs auf Lampenzylinder gekittet, eine alte Spritze in eine Luftpumpe verwandelt und dergl. mehr. In Genf herrschte ein reiches wissenschaftliches Leben, und Dumas kam mit hervorragenden Vertretern der Naturwissenschaft, wie de Candolle, Saussure u. a., in Verbindung, welche sehr bald die große Begabung des jungen Mannes erkannten. Gemeinsam mit J. L. Prévost führte er eine ganze Reihe physiologischer Untersuchungen aus. Für diese mußten schon damals zahlreiche Vivisektionen gemacht werden, was natürlich nur in der größten Heimlichkeit geschehen konnte. — Im Jahre 1823 siedelte Dumas, einer Anregung Alexander v. Humboldts folgend, nach Paris über, wo er von den damaligen Koryphäen der Wissenschaft auf das freundlichste aufgenommen wurde. Bald fand sich auch für ihn eine Anstellung an der Ecole polytechnique als Répétiteur de chimie bei Thénard, und zugleich eine am Lycäum, dem späteren Athenäum, wo er den Unterricht in der Chemie zu er-

teilen hatte. 1832 wurde er als Nachfolger Gay-Lussacs Professor der Chemie an der Sorbonne. 1835 trat dazu die Professur an der Ecole polytechnique und 1839 an der Ecole de Médecine. Die Stelle an der Sorbonne behielt er bis 1868. Später bekleidete er eine ganze Reihe von politischen Ämtern. Nach der Februar-Revolution im Jahre 1848 wurde er Mitglied der Nationalversammlung, und bald darauf berief ihn Louis Napoleon als Präsident der Republik an die Spitze des Ministeriums des Ackerbaus und Handels. Unter dem zweiten Kaiserreiche wurde er Mitglied des Senates, 1859 Präsident des pariser Munizipalrates und 1868 Münzmeister von Frankreich. Mit dem Sturze des zweiten Kaiserreiches kam Dumas' politische und administrative Tätigkeit zu einem jähen Abschluß. Den Rest seines Lebens widmete er wissenschaftlicher Arbeit mannigfaltiger Art. So setzte er es, gegen die Autorität Le Verriers, durch, daß eine französische Expedition zur Beobachtung des Venus-Durchganges im Jahre 1874 ausgerüstet wurde. 1878 wurde er der internationalen Konferenz für die Herstellung des typischen Metermaßes als wissenschaftlicher Delegierter zugeteilt etc.

Dumas erfreute sich bis in das späteste Alter einer unverwüstlichen Gesundheit. Aber im Spätherbst 1883 befiel ihn eine Bronchitis, welche einen Aufenthalt im Süden wünschenswert machte. Er begab sich nach Cannes, wo er mit Gattin und Tochter noch einige schöne Monate verbrachte. Im Begriffe, nach Paris zurückzukehren, sanken ihm aber plötzlich die Kräfte, und am 11. April 1884 ist er im 84. Lebensjahre ohne eigentliche Krankheit gestorben.

Dumas war ein ausgezeichneter Lehrer und ein glänzender Redner. In seinen Adern pulsierte das heiße Blut des Südfranzosen. Sein Vaterland liebte er mit glühender Leidenschaft und war durchdrungen von der Überzeugung, die so viele seiner Landsleute teilen, daß die französische Nation berufen ist, an der Spitze der europäischen Zivilisation einherzuschreiten.

Von Dumas' wissenschaftlichen Arbeiten ist seine Methode der Dampfdichte-Bestimmung und ihre Anwendung auf die flüchtigen Elemente schon erwähnt. In methodischer Hinsicht ist noch seine volumetrische Bestimmung des Stickstoffs in organischen Verbindungen zu nennen, die zwar apparativ vervollkommnet wurde, im Prinzip aber noch heute im Gebrauche ist. — Gemeinsam mit Stas hat er eine besonders genaue Atomgewichts-Bestimmung des Kohlenstoffs ausgeführt,

welche zu dem richtigen Werte 12 führte, und deren Ergebnis, gegenüber dem Widerspruche von Berzelius, durch Erdmann und Marchand bestätigt wurde. Dumas hat dann selbst noch eine große Anzahl von Atomgewichtsbestimmungen anderer Elemente ausgeführt, um die Proutsche Hypothese und das Döbereinersche Gesetz der Triaden zu prüfen; sie ergaben, daß beide für die meisten Elemente keine strenge Gültigkeit haben. — Dumas' Hauptarbeit aber liegt auf dem Gebiete der organischen Chemie. Hier ist er vor allem als Urheber der Lehre von der Substitution zu nennen, die er freilich einseitig und übertrieben aufgefaßt und vertreten hat. Im Zusammenhang damit stand sein Anteil an der Entwickelung der Ansichten über die Konstitution der organischen Verbindungen. Über beides ist später zu berichten. Diese Arbeiten brachten eine große Zahl einzelner Entdeckungen mit sich, welche mehrfach ganz neue Klassen organischer Verbindungen zu Tage förderten. Von ihnen erwähne ich: den Chlorkohlensäureäther und die Urethane; seine mit Péligot durchgeführte Untersuchung des Holzgeistes und des durch Verseifung des Walrats gewonnenen, damals Aethal genannten Cetylalkohols, dem bald darauf die Entdeckung des Amylalkohols durch Cahours folgte. Dadurch kam man zuerst zu der Erkenntnis, daß der Weingeist nicht vereinzelt dasteht, wodurch das Wort „Alkohol" zu einem Klassenbegriff wurde. — Gemeinsam mit Stas hat Dumas auch noch eine Untersuchung über die Einwirkung erhitzten Alkalis auf Alkohol und Äther ausgeführt. Aus dem Weingeist erhielten sie Essigsäure, aus Amylalkohol Valeriansäure. Im Anschlusse daran hat Dumas zum ersten Male den Begriff der Fettsäuren aufgestellt. Man erkennt leicht, daß diese Arbeiten die Grundlage für die Entwickelung des Homologie-Begriffes gewesen sind.

Von Dumas' Schriften seien erwähnt: Traité de chimie appliquée aux arts und Leçons sur la philosophie chimique, deutsch von Rammelsberg.

Eugène Melchior Péligot, geboren zu Paris den 24. Februar 1811, wurde 1846 Essayeur an der Münze; Professor der Chemie am Conservatoire des arts et métiers. Gestorben am 15. April 1890.

Außer der mit Dumas ausgeführten Arbeit über den Holzgeist hat er sich auf verschiedenen Gebieten der anorganischen und orga-

nischen Chemie betätigt. Besonders wichtig war seine Untersuchung über das Uran, durch welche er 1841 zeigte, daß der bis dahin für das freie Metall gehaltene Körper in Wahrheit Uranoxydul ist; die Isolierung des metallischen Urans gelang ihm durch Reduktion des Chlorürs mit Natrium. — Eingehende Studien widmete er der Chemie und Technologie des Rübenzuckers; er hat dessen Verbindungen mit Bleioxyd und den alkalischen Erden dargestellt.

Wenige Jahre, nachdem Dumas seine Methode der Dampfdichte-Bestimmung veröffentlicht hatte, wurde eine neue wichtige Entdeckung gemacht, welche abermals Anlaß gab zu Erörterungen über die wahren Atomgewichte der Elemente: **Faradays elektrolytisches Gesetz** vom Jahre 1834. Die Zerlegung chemischer Verbindungen durch den galvanischen Strom, welche Davy zur Isolierung der Alkalimetalle und Berzelius zur Aufstellung seiner elektrochemischen Theorie geführt hatte, war bis dahin nur qualitativ untersucht worden. Faraday suchte die Bedingungen zu ermitteln, welche die Menge der abgeschiedenen Bestandteile bestimmen, und fand, daß sie nur abhängt von der Menge der durchgeleiteten Elektrizität, aber nicht von ihrer Spannung; und weiter, daß die gleichen Elektrizitätsmengen aus verschiedenen Verbindungen solche Mengen ihrer Bestandteile abscheiden, welche im Verhältnisse ihrer chemischen Äquivalentgewichte stehen. So gab er an, daß auf 1 Gewichtsteil Wasserstoff kommen: 8 T. Sauerstoff, 36 T. Chlor, 125 T. Jod, 104 T. Blei, 58 T. Zinn. Faraday meinte, daß die so ermittelten „**elektrochemischen Äquivalentgewichte**“ zugleich die wahren Atomgewichte der Elemente seien, und in zweifelhaften Fällen zur Entscheidung zwischen verschiedenen möglichen Atomgewichten herangezogen werden könnten. Hiermit aber kam er für verschiedene Elemente in Widerspruch mit den von Berzelius angenommenen Atomgewichten.[34]) — So kam es, daß um diese Zeit die Grundlage der Atomgewichtsbestimmung immer noch sehr unsicher war, und viele Chemiker an einer eindeutigen Lösung dieses Problems geradezu verzweifelten. 1839 äußerte sich Liebig, die Äquivalente würden sich nie ändern, aber er zweifle sehr, ob man jemals darüber einig werde, durch welche Gewichtsverhältnisse die relativen

---

[34]) Berzelius hat denn auch die Gültigkeit des Faradayschen Gesetzes noch im Jahre 1843 bezweifelt (Lehrbuch, 5. Aufl., I, 100).

Atomgewichte auszudrücken seien; das Studium der Chemie werde unendlich erleichtert werden, wenn sich alle Chemiker entschlössen, zu den Äquivalenten zurückzukehren, und man müsse hoffen, daß die Zeit nicht mehr entfernt sei, wo dies von allen geschehe. — Bekanntlich ist diese Hoffnung nicht in Erfüllung gegangen.

Michael Faraday wurde am 22. September 1791 als Sohn eines Grobschmiedes zu Newington Butts in Surrey (Süd-London) geboren. Seine Eltern konnten ihm nur eine dürftige Erziehung geben und mit 13 Jahren wurde er zu einem Buchbinder in die Lehre getan. Unter den zu bindenden Büchern fand er auch solche über physikalische Gegenstände, er las sie und wurde von ihrem Inhalt mächtig angezogen. Es war ihm auch möglich, einige chemische Vorlesungen Sir Humphry Davys zu hören; er arbeitete sie aus und schickte die Ausarbeitungen an Davy mit der Bitte, ihm die Möglichkeit zu verschaffen, sich der Wissenschaft zu widmen. Davy machte ihn darauf zu seinem Gehilfen, und so war für Faraday die Bahn frei. Als dieser durch seine bahnbrechenden Arbeiten die Welt mit seinem Ruhm erfüllte, äußerte Davy gelegentlich, Faraday sei seine (Davys) wertvollste Entdeckung gewesen. — Bald nach seiner Anstellung begleitete ihn Faraday auf einer längeren, für ihn sehr lehrreichen Reise nach dem Kontinent, von der er 1815 heimkehrte. 1828 wurde er Direktor des chemischen Laboratoriums an der Royal Institution, welche Stelle er bis an sein Lebensende behielt. Er starb den 25. August 1867, fast 76 Jahre alt.

Faradays wissenschaftliche Arbeit hatte einen fast beispiellosen Erfolg. Das Hauptgebiet seiner Forschung war die Physik, insbesondere Elektrizität und Magnetismus. Er ist der Entdecker der elektrischen und magnetischen Induktion, und hat dadurch nicht nur der physikalischen Forschung ein unabsehbares Arbeitsfeld eröffnet, sondern zugleich die Grundlage geschaffen, auf der sich die heutige Elektrotechnik entwickeln konnte. Auch die Erscheinungen des Diamagnetismus hat er entdeckt. — Die Auffindung des nach ihm benannten elektrolytischen Gesetzes bildet den Übergang zu seinen chemischen Arbeiten, deren erste aber schon weiter zurückreichen. Im Jahre 1825 schied er aus einem, aus komprimiertem Leuchtgas abgesetzten Öl einen bei mittlerer Temperatur und gewöhnlichem Druck gasförmigen Kohlenwasserstoff ab, der dieselbe Zusammensetzung hatte

wie das ölbildende Gas, aber die doppelte Dichte desselben: das heutige i-Butylen. Dies war einer der ersten Fälle von Isomerie, den Faraday auch ganz richtig beurteilte. Im gleichen Jahre entdeckte er im komprimierten Leuchtgas das Benzol, und 1826 die Sulfosäuren des Naphthalins. Dies war die erste Beobachtung der Entstehung von Isomeren durch ein und dieselbe Reaktion. Weiteres über Faradays chemische Arbeiten findet sich in Graebes Geschichte der organischen Chemie S. 43 ff.

Faraday war ein goldener Charakter von kindlicher Einfalt. Der kleinen christlichen Sekte der Sandemanianer, der seine Eltern angehörten, ist er bis an sein Lebensende treu geblieben. Eine besondere Vorliebe hatte er für die Jugend, der er auch in leicht faßlichen, durch sinnreiche Versuche erläuterte Vorlesungen die Grundlehren der Chemie vorführte.[35]) Dabei war er von einem berechtigten Gefühl seines Wertes durchdrungen, das ihn veranlaßte, ungebührliche Zumutungen energisch zurückzuweisen.

Von einzelnen besonders wichtigen Entdeckungen aus der ersten Hälfte des neunzehnten Jahrhunderts seien noch die folgenden erwähnt.

Schon 1808 hatten Gay-Lussac und Thénard das Phosphortrichlorid kennen gelernt und 1810 stellte Davy das Phosphorpentachlorid dar, was eine neue Bestätigung des Gesetzes der multiplen Proportionen ergab. — 1811 entdeckte John Davy, ein Bruder Humphry Davys, das Chlorkohlenoxyd; 1812 Dulong den Chlorstickstoff. Er verlor dabei ein Auge und drei Finger, was ihn aber nicht abhielt, gleich nach seiner Heilung die Versuche darüber fortzusetzen. — 1815 bewies Döbereiner bestimmt die Existenz des Schwefeltrioxyds.

Lange Erörterungen veranlaßte die Frage nach der Natur des Ammoniaks. Wegen seiner basischen Eigenschaften wurde es zunächst für sauerstoffhaltig angesehen. Nachdem die Alkalien als Metallverbindungen erkannt waren, entstand die Vermutung, daß auch ein dem Ammoniak entsprechendes Metall darstellbar sein müsse, und in der Tat erhielt schon 1808 Seebeck und unab-

---

[35]) **Michael Faraday, Naturgeschichte einer Kerze, 6 Vorlesungen für die Jugend. Deutsch mit einem Lebensabriß Faradays von Richard Meyer, 7. Auflage, 1920.**

hängig von ihm Berzelius durch Einwirkung des galvanischen Stromes auf ein Ammoniaksalz unter Anwendung von Quecksilber als negativem Pol das Ammoniumamalgam; bald darauf stellte es auch Humphry Davy ohne Anwendung der Elektrizität mittels Kaliumamalgam dar. Als dann die Anwesenheit von Sauerstoff im Ammoniak fallen gelassen werden mußte, suchte 1816 Ampère die Analogie der Ammoniaksalze mit den Kaliumsalzen durch die Annahme zu erklären, daß in den ersteren eine aus 1 Vol. Stickstoff und 4 Vol. Wasserstoff bestehende Substanz enthalten sei, welche sich, obgleich zusammengesetzt, bezüglich der Bildung von Verbindungen den unzerlegbaren Alkalimetallen entsprechend verhalte. Seine Auffassung wurde aber nicht ohne weiteres angenommen, und erst die Autorität von Berzelius hat der Ammoniumtheorie das Bürgerrecht verschafft.

Das Jahr 1817 brachte die Entdeckung des Lithions durch Arfvedson; im gleichen Jahre stellte Berzelius die Zusammensetzung der Arsensäure und ihre Beziehung zur arsenigen Säure fest. — 1826 veröffentlichte Heinrich Rose eine Untersuchung über den Phosphorwasserstoff, durch welche dessen Analogie mit dem Ammoniak klargestellt wurde. — In demselben Jahre entdeckte Balard das Brom in den Mutterlaugen einer Meersaline; diese wichtige Entdeckung hatte sich Liebig infolge einer vorgefaßten Meinung entgehen lassen, weil er ein Fläschchen mit diesem Stoffe für Chlorjod gehalten hat.[36]) — 1830 fand Sefström in schwedischem Eisen das Vanadin auf. — 1840 entdeckte Schönbein das Ozon, welches später von Marignac und Delarive als Modifikation des Sauerstoffs erkannt wurde. Seine Dichte, entsprechend der Formel O_3, bestimmte Soret. — 1845 entdeckte Schrötter den roten Phosphor.

Eine ausgedehnte und sehr erfolgreiche Bearbeitung fanden die Säuren des Phosphors. 1812 hatte H. Davy zuerst durch Einwirkung von Wasser auf Phosphortrichlorid die phosphorige Säure rein erhalten und 1816 entdeckte Dulong die unterphosphorige Säure.

In das erste Drittel des vorigen Jahrhunderts fällt noch die Entdeckung der Pyro- und Metaphosphorsäure. 1826

---

[36]) Diergart, Zeitschr. f. angew. Chemie, **1920**, Aufsatzteil S. 300.

beobachteten Berzelius und Engelhardt die verschiedene Reaktion auf Eiweißlösung, welche frisch geglühte und längere Zeit in Wasser gelöste Phosphorsäure zeigen. 1828 fand dann Clark, daß geglühtes phosphorsaures Natron Silberlösung nicht mehr gelb, sondern weiß fällt, und unterschied die darin enthaltene Säure von der gewöhnlichen Phosphorsäure als Pyrophosphorsäure.[37]) Im folgenden Jahre zeigte dann Gay-Lussac, daß die so veränderte Säure auch nach ihrer Trennung vom Natron ihre Eigentümlichkeit beibehält. Aber erst die grundlegenden Arbeiten Thomas Grahams vom Jahre 1833 haben ein tieferes Verständnis dieser Verschiedenheit gebracht. Graham entdeckte noch als dritte Modifikation die Metaphosphorsäure und stellte die verschiedene Sättigungs-Kapazität der drei Säuren fest, die er auf ihren verschiedenen Wassergehalt zurückführte. Demnach formulierte er sie:

$PO_5 + 3\,HO$ gewöhnliche Phosphorsäure
$PO_5 + 2\,HO$ Pyrophosphorsäure
$PO_5 + HO$ Phosphorsäure.

Darin lag der erste Anstoß zur Erkenntnis der verschiedenen Basizität der Säuren, welche bald zu einer allgemeinen Lehre erweitert wurde.

Heinrich Rose wurde den 6. August 1795 zu Berlin geboren. „Drei Generationen hindurch“ — so schreibt Hermann Kopp in seiner Geschichte der Chemie — „gehört, mit immer steigenden Verdiensten der Name Rose zu denjenigen, welche die Chemie als die ihrer vorzüglichsten Vertreter nennt.“ Valentin Rose, der ältere (1736—1771), ein Verwandter Marggrafs, war Apotheker in Berlin. Er entdeckte das nach ihm benannte, bei 94° schmelzende Rosesche Metallgemisch aus Wismut, Blei und Zinn. — Sein Sohn, Valentin Rose, der jüngere (1762—1807), war ein Schüler Klaproths. 1792 übernahm er die väterliche Apotheke in Berlin; später hielt er auch Vorlesungen über Experimentalchemie und erwarb sich besondere Verdienste um die Bearbeitung der preußischen Pharmakopöe. Er war der Vater von Heinrich Rose und dem Mineralogen Gustav Rose. Im Jahre 1800 bewies er, daß der gewöhnliche mittels Schwefelsäure

[37]) Die gelbe Fällung der Phosphorsäure durch Silberlösung scheint zuerst Marggraf beobachtet zu haben, der sie 1746 erwähnte.

bereitete Äther weder Schwefel noch eine Säure desselben enthalte; ferner entdeckte er das „Doppeltkohlensaure Natron"; von diesem und einer Anzahl anderer Salze ermittelte er die Zusammensetzung u. s. f.

Heinrich Rose erlernte in Danzig und Mitau die Pharmazie, studierte dann in Berlin und ging Ende 1819 nach Stockholm zu Berzelius; 1821 ging er nach Kiel, wo er mit der Dissertation „De Titanio ejusque connubiis cum oxygenio et sulphure" promovierte. 1822 habilitierte er sich in Berlin, wurde daselbst 1823 außerordentlicher und 1835 ordentlicher Professor der Chemie. Er starb am 27. Januar 1864. — Heinrich Rose hat durch sein Handbuch der analytischen Chemie die heutige chemische Analyse begründet; es erschien zuerst 1829, erlebte eine Anzahl weiterer Auflagen und wurde in fast alle europäische Sprachen übersetzt. — Von seinen experimentellen Arbeiten habe ich die über den Phosphorwasserstoff schon erwähnt. Seine zahlreichen Mineralanalysen führten ihn u. a. zu langjährigen Untersuchungen über Tantal und Niob, welche überall zusammen vorkommen und der Trennung und Reindarstellung große Schwierigkeiten bieten. Roses sorgfältige Untersuchungen haben sehr wesentlich zur Lösung dieser schwierigen Aufgabe beigetragen. Sie war die Vorbedingung für richtige Atomgewichtsbestimmungen und die Einreihung der beiden Metalle in das periodische System der Elemente. — Auch sonst hat er ungezählte sehr gründliche Untersuchungen auf anorganisch- und analytisch-chemischem Gebiete ausgeführt.

Christian Friedrich Schönbein wurde am 18. Oktober 1799 zu Metzingen in Württemberg, oder wie er selbst mit Vorliebe sagte, „im Schwabenlande", geboren. Der Vater war ursprünglich Färber, mußte aber das Geschäft aufgeben und geriet in dürftige Verhältnisse. Im elterlichen Hause herrschte der Geist des Pietismus, von dem sich Schönbein jedoch später vollkommen frei machte. Aber er blieb zeitlebens eine tief religiöse Natur. — Im Jahre 1813 wurde er als Lehrling in eine Fabrik chemischer und pharmazeutischer Produkte nach Böblingen gebracht, um sich nach dem Wunsche der Eltern zu einem praktischen Chemiker auszubilden. Der im freien Landleben aufgewachsene Knabe litt hier an schwerem Heimweh. Aber das überwand er schließlich und benutzte die dort gebotene Gelegenheit, sich chemische und auch sprachliche Kenntnisse anzueignen. 1820 kam er nach Augsburg

in die chemische Fabrik des Dr. J. G. Dingler, mit der auch ein chemisches Laboratorium verbunden war, und deren Besitzer gerade damals das bald zu großer Anerkennung gelangte polytechnische Journal begründete. Hier blieb er aber nur kurze Zeit, um bald darauf die Universität Erlangen zu beziehen, wo er mit dem Philosophen Schelling in Verkehr trat. In Erlangen führte er ein fröhliches Burschenleben, was ihm durch die gleichzeitige Annahme einer Hauslehrerstelle ermöglicht wurde. Später setzte er seine Studien in Tübingen fort. — Im Jahre 1823 wurde er Lehrer der Physik, Chemie und Mineralogie an Friedrich Fröbels Erziehungsanstalt in Keilhau bei Rudolstadt; 1826 übernahm er den Unterricht in Mathematik und Naturwissenschaft an der Erziehungsanstalt des Dr. Mayo in Epsom bei London. Bald aber hatten die Wanderjahre ein Ende, da er 1828 nach Basel berufen wurde, um die chemische Professur an der Universität zunächst vertretungsweise zu übernehmen; 1835 wurde er daselbst ordentlicher Professor. In Basel hat er lebhaft am öffentlichen Leben teilgenommen, ist aber dabei immer ein guter Deutscher, insbesondere ein guter Schwabe geblieben. — Er starb am 29. August 1868 auf einem Landgut bei Baden-Baden.

Schönbein war ein ganz origineller Forscher, der durchaus seine eigenen Wege ging. Außer dem Ozon entdeckte er im Verlaufe seiner Studien über die Einwirkung der Salpetersäure auf Kohlenhydrate die Schießbaumwolle und das Kollodium. Eingehende Studien widmete er der Passivität des Eisens und im Zusammenhange damit den galvanischen Vorgängen, der Nitrifikation usw. Seine Forschung war in der Hauptsache qualitativ. Wie sein physikalischer Kollege Hagenbach berichtet, waren feine Wagen, genau kalibrierte Gefäße, empfindliche Thermometer, Kathetometer usw. für Schönbein ziemlich fremdartige Instrumente. — Gegen die neuere Entwickelung der organischen Chemie verhielt er sich völlig ablehnend.[38])

Thomas Graham wurde den 21. Dezember 1805 in Glasgow geboren. Sein Vater, ein durch erfolgreiche Geschäfte reich gewordener Fabrikherr, gab ihm eine vorzügliche Erziehung. Da

[38]) Christian Friedrich Schönbein, 1799—1868. Ein Blatt zur Geschichte des 19. Jahrhunderts von Georg W. A. Kahlbaum und Ed. Schaer (Leipzig 1899), 2 Bände.

er aber wünschte, daß der Sohn sich der schottischen Kirche widmete, während dieser sich auf der Universität mit Begeisterung der Physik und Chemie zuwandte, so führte das zu schwerem Konflikt und schließlich zu völligem Zerwürfnis, dem erst viel später eine Aussöhnung folgte. Als er seine in Glasgow begonnenen Studien in Edinburg fortsetzte, scheint der Vater seine Hand ganz von ihm abgezogen zu haben, so daß er sich mühsam durch Privatstunden über Wasser halten mußte. Aber bald zog der junge Forscher durch seine Arbeiten die Aufmerksamkeit auf sich. Im Jahre 1829 erhielt er die Stelle eines chemischen Dozenten an der Mecanics Institution in Glasgow, und schon im folgenden Jahr daselbst die chemische Professur an der Anderson University. Hier fand er Gelegenheit, die schottische Industrie in allen ihren Verzweigungen kennen zu lernen. 1837 wurde er Professor der Chemie an der neu errichteten University of London, dem späteren University College, und 1855 wurde er, als Nachfolger des Astronomen John Herschel und mittelbarer Nachfolger Newtons, Münzmeister von England. In dieser Stellung entwickelte er eine außerordentliche Umsicht, Sachkenntnis und Energie, wobei ihm die in Glasgow gesammelten praktischen Erfahrungen sehr zustatten kamen. Die anstrengende Tätigkeit, neben der er seine wissenschaftlichen Arbeiten fortführte, untergrub aber schließlich seine nicht sehr feste Gesundheit, und am 16. September 1869 ist er zu London gestorben.

Außer der erwähnten Untersuchung über die Modifikationen der Phosphorsäure hat Graham noch zahlreiche wichtige Arbeiten gemacht. Vor allem studierte er die Diffusion der Flüssigkeiten durch Membranen und gelangte dabei zur Unterscheidung der Kristalloide und Kolloide. Er ist dadurch der Begründer der jetzt so wichtigen Kolloidchemie geworden und hat das für viele Trennungen unentbehrliche Dialysierverfahren eingeführt. Ferner entdeckte er den Durchgang der Gase durch erhitzte Metallplatten, die Anwesenheit von Wasserstoff im Meteoreisen und den Palladium-Wasserstoff, der als Beweis für die metallische Natur des Wasserstoffs betrachtet wurde. — Seine Elements of chemistery wurden die Grundlage für das in Deutschland durch Jahrzehnte sehr beliebte ausführliche Lehrbuch der Chemie von Graham-Otto.

Entwickelung der organischen Chemie im ersten Drittel des 19. Jahrhunderts.

Die Einteilung der Chemie in einen unorganischen und einen organischen Teil ist neueren Datums. Lavoisier unterschied in seinem Traité de chimie (Ausgabe 1789) von den mineralischen Stoffen die vegetabilischen und die animalischen, ohne die beiden letzteren zu einer gemeinsamen Abteilung zusammenzufassen. Diese Einteilung schließt sich den drei Naturreichen an. Allmählich aber kam man zu der Überzeugung, daß den Bestandteilen der Tiere und Pflanzen vieles gemeinsam ist, was sie von denen des Mineralreiches unterscheidet, und so bildete sich schließlich die noch heute übliche Einteilung heraus. Schon Lavoisier hat wenige Jahre später in der Auflage seines Traité vom Jahre 1793 diese Unterscheidung angenommen.

Eine Grenze zwischen den organischen und den mineralischen Stoffen glaubte man zunächst darin zu finden, daß die letzteren sich künstlich darstellen lassen, organische Körper dagegen nur im lebenden Organismus unter dem Einfluß einer in diesem tätigen „Lebenskraft" gebildet werden. Nach dem Tode höre diese auf zu wirken, und an ihre Stelle treten die auch in der unorganischen Natur wirksamen chemischen Kräfte, durch welche die im lebenden Körper gebildeten organischen Verbindungen wieder zu unorganischen abgebaut werden.

Das Eindringen in die Natur chemischer Verbindungen und das Wesen der ihre Entstehung beherrschenden Gesetze gelang zuerst nur bei den unorganischen Körpern. Die Ursache lag in der allzu großen Mannigfaltigkeit der organischen Verbindungen und der Schwierigkeit ihrer Analyse. Zwar hatte bereits Lavoisier solche Analysen ausgeführt, aber wir sahen schon wie unvollkommen sie waren; und auch seine Nachfolger in diesen Bestrebungen waren zunächst wenig erfolgreich. Erst Berzelius gelang der Nach-

weis, daß die Gesetze der konstanten und multiplen Proportionen auch auf diese Klasse von Verbindungen anwendbar seien.

So hat sich denn zuerst die unorganische Chemie als exakte Wissenschaft entwickeln können. Das hinderte aber nicht, daß schon früh eine ganze Anzahl organischer Verbindungen bekannt und bis zu einem gewissen Grade untersucht wurden. Als einen der erfolgreichsten Forscher auf diesem Gebiete lernten wir bereits Scheele kennen, der nicht weniger als sieben organische Säuren entdeckt und aus den Fetten das Glycerin abgeschieden hat. Die Zusammensetzung dieser Körper konnte freilich erst viel später festgestellt werden. — Ferner sind hier Chevreuls klassische, in den Jahren 1811—1823 ausgeführte Untersuchungen über die Fette zu nennen. Er erkannte diese Erzeugnisse des Tier- und Pflanzenkörpers als Verbindungen des Glycerins mit einer Anzahl eigentümlicher Säuren, unter denen er die Stearinsäure, Palmitinsäure, Ölsäure, ferner eine von ihm Delphinsäure genannte Säure isolierte; aus der Butter die Buttersäure, Capron- und Caprinsäure.

Michel Eugène Chevreul, geboren den 31. August 1786 zu Angers (Maine et Loire), studierte in Paris und wurde 1809 Assistent Vauquelins. 1813 wurde er Professor am Lycée Charlemagne, 1820 an der Ecole polytechnique, 1824 Direktor der Färberei in der Manufacture des gobelins, 1830 Professor am Collège de France, in welcher Stellung er bis 1879 verblieb. Er starb zu Paris den 8. April 1889, fast 103 Jahr alt.

Durch seine Arbeiten über die Fette wurde auch die Natur der Seifen aufgeklärt, welche man früher für direkte Verbindungen der Fette mit Alkalien hielt. Die spätere Schaffung der Stearinindustrie war erst möglich auf Grund der durch Chevreul erschlossenen Natur der Fette. — Seine Stellung an der Manufacture des gobelins veranlaßte ihn zu umfassenden Studien über Farbentheorie und über das Wesen der Färbeprozesse. Mit seinem „Cercle chromatique“ machte er einen Versuch, den Gewerben ein Mittel zur genauen Bestimmung der Farbentöne in die Hand zu geben.

Allmählich lernte man doch eine größere Menge organischer Verbindungen auch ihrer quantitativen Zusammensetzung nach

kennen, und es entstand das Bedürfnis, sich Rechenschaft zu geben, wie in ihnen die elementaren Atome miteinander verbunden sind, also von dem was wir noch heute ihre chemische Konstitution nennen. Da fiel die Aufmerksamkeit zunächst auf den Umstand, daß die organischen Verbindungen im allgemeinen komplizierter zusammengesetzt sind als die unorganischen. Berzelius kam zu dem Schlusse, daß die unorganischen Verbindungen durchweg aus zwei Bestandteilen, binär zusammengesetzt seien, die organischen aber aus einer größeren Anzahl, sie seien ternär, quaternär u. s. f. Hiernach rechnete man Grubengas, ölbildendes Gas, Blausäure zu den unorganischen Verbindungen. Als aber der Nachweis geführt wurde, daß Terpentinöl und Erdöl nur Kohlenstoff und Wasserstoff enthalten und doch so kompliziert zusammengesetzt sind, daß man sie unzweifelhaft den organischen Verbindungen zuzählen mußte, da konnte diese Charakteristik nicht aufrecht erhalten werden. Dieser Schwierigkeit suchte man dadurch Herr zu werden, daß man in den organischen Verbindungen, im Gegensatze zu den unorganischen, zusammengesetzte Radikale annahm. Das Wort Radikal, das von radix, Wurzel, abgeleitet ist, war ursprünglich gleichbedeutend mit Element. Ein zusammengesetztes Radikal war also eine Verbindung mehrerer Elemente — oder elementarer Atome — die sich wie ein einfaches Element verhält. Daß es solche zusammengesetzte Radikale gibt, war besonders durch Gay-Lussacs Untersuchung der Cyanverbindungen und seine Darstellung des freien Cyans erwiesen. Einer solchen Auffassung hatte sogar schon Lavoisier in seinem Traité de chimie vom Jahre 1793 mit folgenden Worten Ausdruck gegeben: „J'ai déjà fait observer, que dans le règne minéral presque tous les radicaux oxidables et acidifiables étaient simples; que dans le règne végétal au contraire, et surtout dans le règne animal, il n'existaient presque pas qui ne fussent composés au moins de deux substances, d'hydrogène et de carbone, que souvent l'azote et le phosphore s'y réunissent, et qu'il en resultaient der radicaux à quatre bases.“ — Unter radical oxidable versteht er also die mit Sauerstoff verbundenen Elemente und Elementgruppen.

So nahm z. B. Gay-Lussac im Alkohol, der mit wasserabspaltenden Mitteln in Äthylen und Wasser zerfällt, das Äthylen als fertig gebildetes Radikal an.

Entdeckung der Isomerie.

Bis etwa zum Jahre 1820 galt es in der Chemie als selbstverständlich, daß eine Verbindung durch ihre qualitative und quantitative Zusammensetzung vollständig charakterisiert sei. Danach mußten Stoffe von gleicher Zusammensetzung identisch sein und folglich gleiche Eigenschaften haben. Die erste Entdeckung eines Falles, der dem zu widersprechen schien, erregte daher das größte Aufsehen. Mit diesem hatte es folgende Bewandnis:

Im Jahre 1822 hatte Wöhler die Salze der Cyansäure untersucht und bald darauf u. a. das cyansaure Silber analysiert, das er entsprechend der heutigen Formel CONAg zusammengesetzt fand. Ein Jahr darauf beschäftigte sich Liebig mit den Salzen der Knallsäure und erhielt bei der Analyse des Silbersalzes Zahlen, welche auf dieselbe Zusammensetzung führten, die Wöhler für das cyansaure Silber ermittelt hatte. Er führte diese Untersuchung im Laboratorium von Gay-Lussac aus, der sich auch an ihrer Fortführung beteiligte. — Das Ergebnis war so sehr mit den bis dahin unbezweifelten Ansichten im Widerspruch, daß man zunächst an einen Irrtum dachte, besonders Berzelius hielt längere Zeit an dieser Annahme fest. Dies kann einigermaßen verwundern, da er selbst schon im Jahre 1817 die Verschiedenheit der beiden Zinnsäuren bei gleicher Zusammensetzung festgestellt hatte. Aber man maß diesem und einigen andern vereinzelten Fällen keine besondere Bedeutung bei und betrachtete sie als Ausnahmen, an denen man vorüberging. Gay-Lussac aber, der ja schon 1814 auf die Existenz von Verbindungen gleicher Zusammensetzung und abweichender Eigenschaften hingewiesen hatte, zweifelte nicht an der Richtigkeit der unter seinen Augen gemachten Beobachtung, und gab auch schon die im Prinzip richtige Erklärung: daß die Verschiedenheit von Verbindungen gleicher Zusammensetzung auf verschiedener Verknüpfung der in ihnen enthaltenen elementaren Atome beruhe. — Bemerkenswert ist, daß Alexander v. Humboldt die Möglichkeit der gleichen Zusammensetzung verschiedener Verbindungen schon in seiner 1797 erschienenen Schrift „Versuche über die gereizte Muskel- und Nervenfaser" voraus gesagt hat.[39a])

Es dauerte auch nicht lange, so wurden neue Tatsachen ähn-

[39a]) v. Lippmann, Abhandlungen und Vorträge II, 451 ff.

licher Art aufgefunden. Im Jahre 1825 schied Faraday aus einer durch starke Kompression des Ölgases verdichteten Flüssigkeit einen gasförmigen Kohlenwasserstoff ab, der dieselbe Zusammensetzung hatte wie das ölbildende Gas, aber die doppelte Dichte. Er fand ferner, daß er sich ebenso wie dieses mit Chlor verbindet, daß aber die so entstandene ölige Verbindung auf die gleiche Menge Chlor doppelt so viel Kohlenstoff und Wasserstoff enthält als das Öl des ölbildenden Gases. Wir sahen schon, daß er die Bedeutung dieser Entdeckung ganz richtig erkannte.

1828 folgte dann Wöhlers denkwürdige Synthese des Harnstoffs aus cyansaurem Ammoniak. Die große Bedeutung dieser Entdeckung lag einmal darin, daß durch sie zum ersten Male ein Produkt des tierischen Stoffwechsels künstlich erhalten worden war, was ja nach der Lehre von der Lebenskraft nicht möglich sein sollte. Diese Lehre erhielt sich trotzdem noch längere Zeit, und man muß auch zugeben, daß Wöhlers Entdeckung noch nicht geeignet war, sie zu stürzen. Denn der Harnstoff ist als Amid der Kohlensäure eigentlich eine unorganische Verbindung; er ist das vollständige Abbauprodukt der Stickstoffverbindungen im Organismus, und seine Bildung konnte daher schon in diesem auf rein chemischem Wege erfolgen. — Wöhler wurde aber bei diesem Anlaß auf die gleiche Zusammensetzung von Harnstoff und cyansaurem Ammoniak geführt, und daß er die Bedeutung dieser Erkenntnis richtig einschätzte, geht klar aus seinem Briefe an Berzelius vom 22. Februar 1828 hervor, in dem er ihm seine Entdeckung mitteilt; er sagt darin: „Dies wäre also ein unbestreitbares Beispiel, daß zwei ganz verschiedene Körper dieselbe Proportion von denselben Elementen enthalten können, und daß nur die ungleiche Art der Vereinigung die Verschiedenartigkeit in den Eigenschaften hervorbringt."

Berzelius verhielt sich gegen diese Schlußfolgerung immer noch zurückhaltend. Da schickte ihm der elsässer Fabrikant Kestner eine Säure, die er aus den Mutterlaugen von der Kristallisation der Weinsteinsäure erhalten hatte, und Berzelius stellte fest, daß sie, bei abweichenden Eigenschaften auch in den Salzen, gleiche Zusammensetzung hat wie die Weinsteinsäure; sie wurde später Traubensäure genannt. Nun, im Jahre 1830, bekannte er sich zu der Tatsache, und führte dafür die Bezeichnung Isomerie ein; als besondere Fälle unterschied er noch die Metamerie und

Polymerie; für letztere war ein erstes Beispiel der Fall des von Faraday aufgefundenen Gases aus dem komprimierten Leuchtgas (i-Butylen) und des ölbildenden Gases.

Die Radikaltheorie.

Wie wir sahen, hatte schon Lavoisier den Gedanken ausgesprochen, daß in den Verbindungen des Pflanzen- und Tierreiches, im Gegensatze zu denen des Mineralreiches, zusammengesetzte Radikale enthalten seien, und dieser Gedanke hat besonders durch die Entdeckung des Cyans und seiner Verbindungen eine kräftige Stütze erhalten. Es wurde auch erwähnt, daß Gay-Lussac im Alkohol das Äthylen als näheren Bestandteil annahm. Diese Ansicht wurde im Jahre 1828 von Dumas und Boullay aufgenommen und weiter ausgeführt. Sie formulierten das Äthylen C_4H_4 (H = 1, C = 6, O = 16) und verglichen es mit dem Ammoniak. Als Radikal erhielt es den Namen Ätherin, Alkohol und Äther wurden als Hydrate des Ätherins betrachtet und sollten dem hypothetischen Ammoniumhydroxyd entsprechen: Alkohol $C_4H_4 + H_2O$; Äther $2\,C_4H_4 + H_2O$; hypothetisches Ammoniumhydroxyd $NH_3 + H_2O$. Das Äthylchlorid, damals salzsaurer Äther genannt, $C_4H_4 + HCl$, wurde mit dem Salmiak $NH_3 + HCl$ verglichen. Man erkennt leicht, daß diese Gegenüberstellungen etwas rein äußerliches waren. Denn das basische Ammoniumhydroxyd hat mit dem neutralen Alkohol und Äther ebenso wenig gemein, wie das Äthylchlorid mit dem ausgesprochen salzartigen Salmiak.

Die Ätherintheorie von Dumas und Boullay hat denn auch nur einen sehr vorübergehenden Einfluß gehabt. Von viel tiefer greifender Bedeutung war eine umfassende Experimentalarbeit über das Radikal der Benzoesäure, welche Liebig und Wöhler im Jahre 1832 veröffentlichten. Sie untersuchten den Vorgang der Oxydation des Bittermandelöls zu Benzoesäure und stellten dabei die Zusammensetzung beider Verbindungen fest, nach ihrer Formulierung (H = 0,5, C = 6, O = 8) $C_{14}H_{12}O_2$ und $C_{14}H_{12}O_4$. Durch Einwirkung von Chlor auf Bittermandelöl erhielten sie das Benzoylchlorid, und in diesem, wie in einer Reihe anderer Derivate, nahmen sie ein zusammengesetztes Radikal $C_{14}H_{10}O_2$ an, das sie Benzoyl nannten. Das Bittermandelöl erschien hiernach als die Wasserstoffverbindung dieses Radikals,

$C_{14}H_{10}O_2 . H_2$, die in den benzoesauren Salzen angenommene, damals noch hypothetische „wasserfreie Benzoesäure“ $C_{14}H_{10}O_3$ seine Sauerstoffverbindung; die freie Benzoesäure $C_{14}H_{10}O_3 . H_2O$. Das Benzoylchlorid, wie sein Name sagt, war die Verbindung des Benzoyls mit Chlor, $C_{14}H_{10}O_2 . Cl_2$. Berzelius nahm diese Entdeckung mit solcher Begeisterung auf, daß er für das neue Radikal, statt Benzoyl, den Namen Proin oder Orthrin vorschlug, von πρωΐ bzw. ὄρθρος Morgendämmerung, weil damit für die organische Chemie ein neuer Tag anbreche. Damit setzte er sich in einen gewissen Widerspruch zu dem vorher von ihm eingenommenen Standpunkt, wonach in den sauerstoffhaltigen Verbindungen dem Sauerstoff als dem elektronegativen Bestandteil das mit ihm vereinigte sauerstoffreie Radikal als elektropositiver Bestandteil gegenüberstehe. Er kehrte denn auch bald zu seiner früheren Ansicht zurück. Das Benzoyl, $C_{14}H_{10}O_2$, müsse man, wenn es sich auch ganz wie ein einfacher Körper verhalte, als Oxyd eines zusammengesetzten Radikals betrachten, welches sich, wie das Mangansuperoxyd, mit noch mehr Sauerstoff zu einer Säure, außerdem aber auch mit anderen Elementen verbinden könne.

Man war um diese Zeit wohl ziemlich einig darüber, in den organischen Verbindungen, im Gegensatze zu den unorganischen, zusammengesetzte Radikale anzunehmen, so daß die organische Chemie geradezu als die Chemie der zusammengesetzten Radikale definiert wurde; und das, trotzdem man in den Ammoniaksalzen schon das zusammengesetzte Radikal NH_4 annahm und das Cyan mit seinen Verbindungen in die unorganische Chemie verwies. Aber die Frage, welche Atomgruppen als die näheren Bestandteile der organischen Verbindungen zu betrachten seien, war Gegenstand von Meinungsverschiedenheiten. Der Ätherintheorie von Dumas und Boullay gegenüber sprach Kane 1833 die Ansicht aus, daß der Alkohol und die mit ihm in Beziehung stehenden Körper ein aus Kohlenstoff und Wasserstoff bestehendes Radikal enthalten, dessen Oxyd der Äther, dessen Oxydhydrat der Alkohol sei. Seine Arbeit wurde aber wenig bekannt und übte keinen Einfluß auf die Entwickelung der Frage aus. In demselben Jahre äußerte sich Berzelius dazu und hob bei dieser Gelegenheit den Unterschied zwischen empirischen und rationellen Formeln klar hervor. Er hielt daran fest, daß auch die organischen Verbindungen im Sinne der elektrochemischen Theorie binär aufgefaßt werden

müssen, aber es sei schwierig, zwischen verschiedenen rationellen Formeln zu entscheiden. Diese Entscheidung sei aber nötig wegen der Existenz isomerer Verbindungen. Demgemäß lehnte er die Ätherintheorie ab und betrachtete den Äther als Oxydul eines Radikals C_2H_5 (O = 8, C = 6, H = 0,5, H = 1), den Alkohol aber als Oxyd eines besonderen Radikals C_2H_6. — Aber schon im folgenden Jahr 1834 sprach sich Liebig dahin aus, daß in beiden Körpern und deren Derivaten dasselbe Radikal, Äthyl anzunehmen sei, das er C_4H_{10} formulierte:

Äther . .	$C_4H_{10}O$,	Äthyloxyd
Alkohol . .	$C_4H_{10}O . H_2O$,	Äthyloxydhydrat
Chloräthyl .	$C_4H_{10}Cl_2$,	Salpeteräther $C_4H_{10}O . N_2O_3$
Jodäthyl .	$C_4H_{10}J_2$,	Benzoeäther $C_4H_{10}O . C_{14}H_{10}O_3$.

Demgegenüber verteidigte Dumas seine Ätherintheorie auf Grund einer gemeinsam mit Péligot ausgeführten Experimental-Untersuchung des dem Weingeist ganz analogen Holzgeist. Zu diesen beiden kam 1837 der von Cahours untersuchte Hauptbestandteil des Kartoffel-Fuselöls, der Amylalkohol.

In dieselbe Zeit fällt der Anfang von Bunsens Untersuchungen über die Kakodylverbindungen. Sie erstrecken sich auf die Jahre 1837—1843 und bilden einen Markstein in der Geschichte der organischen Chemie. Bunsen unternahm sie in der Erwägung, daß Arsen in seinem chemischen Verhalten große Übereinstimmung mit dem Stickstoff zeigt, und daß deshalb die Existenz damals noch unbekannter organischer Arsenverbindungen zu vermuten war. Der einzige Hinweis auf solche lag in einer schon 1760 von Cadet entdeckten Flüssigkeit, welche durch Destillation essigsaurer Salze mit arseniger Säure entsteht. Ihr ekelerregender Geruch, die außerordentliche Giftigkeit und die Eigenschaft, an der Luft leicht Feuer zu fangen, hatten wohl die Chemiker bis dahin von einer näheren Untersuchung dieser Substanz zurückgehalten. Bunsen schreckten weder die Unannehmlichkeiten, noch die Gefahren dieser Arbeit. Er isolierte aus der Cadetschen Flüssigkeit eine von ihm zuerst Alkargen, später Kakodyloxyd genannte Verbindung, und aus dieser eine ganze Reihe weiterer organischer Arsenikverbindungen. Ihnen allen ist die damals $C_4H_{12}As_2$ formulierte Atomgruppe gemeinsam. Sie erhielt als organisches Radikal den Namen Kakodyl (von κακώδης, übelriechend) und das Zeichen Kd.

Von besonderer Wichtigkeit war es, daß es auch gelang, das freie Kakodyl zu isolieren, eine wasserhelle Flüssigkeit, die sich an der Luft von selbst entzündet.

Die Darstellung des Kakodyls und seiner Verbindungen bildete, wie Baeyer sich ausdrückte, den Höhepunkt der Radikaltheorie. „Die Entdeckung eines zusammengesetzten organischen Metalles, welches sich an der Luft entzündet und dem Kalium und Natrium ähnliche Verwandtschaften zeigt, verwischte bei den Anhängern der Radikaltheorie auch die letzten Zweifel an Berzelius' Lehre, daß die organische Welt ein Abbild der unorganischen sei und sich nur durch die Zusammengesetztheit der Teile unterscheide, welche in der toten Natur als Elementaratome erscheinen." — Berzelius begrüßte denn auch Bunsens Arbeiten auf das freudigste und hat ihnen in seinen Jahresberichten wiederholt das höchste Lob gespendet.

Obwohl auf diese Weise die Radikaltheorie immer festeren Boden gewann, war man doch keineswegs allgemein überzeugt, daß die angenommenen Radikale tatsächlich in den Verbindungen enthalten seien. Sie erschienen mehr als ein Hilfsmittel, um deren Bildungsweisen, Umsetzungen und Zersetzungen besser zu übersehen und dafür einen passenden Ausdruck zu finden. In diesem Sinne hat sich Liebig mehrmals nachdrücklich ausgesprochen.

Justus Liebig, geboren den 14. Mai 1803 in Darmstadt, wo sein Vater ein Handelsgeschäft in Drogen und Farbwaren betrieb. Dieses gab ihm schon früh Gelegenheit zu chemischen Beobachtungen und Versuchen, so daß sehr bald der Wunsch in ihm rege wurde, sich der Chemie zu widmen. Da sein Interesse ganz durch solche Dinge gefesselt wurde, der Schulunterricht ihm aber wenig Anregung bot, so war er kein guter Schüler. Als ihm deshalb der Rektor einmal ernste Vorstellungen machte und ihn fragte, was er denn denke, was aus ihm werden sollte, antwortete Liebig, er wolle Chemiker werden. Darauf brach der Lehrer und die ganze Klasse in ein unauslöschliches Gelächter aus, denn niemand dachte damals, daß Chemie etwas sei, was man studieren könne. — Der einzige Weg zum Studium der Chemie ging in jener Zeit über die Apotheke; Liebig betrat ihn 1818 als Lehrling in Heppenheim. Da er aber hier nicht die erhoffte Belehrung fand, so blieb er in dieser Stellung nur 10 Monate und versuchte dann das Studium der Naturwissenschaften in Bonn und später in Erlangen. Hier schloß er Freundschaft mit dem

Dichter Graf August v. Platen und hörte die philosophischen Vorlesungen Schellings, deren Einfluß er sich zunächst nicht entziehen konnte. Bald aber durchschaute er die Hohlheit der Schellingschen Naturphilosophie und streifte sie ab. „Auch ich habe" — so äußerte er sich — „diese an Worten und Ideen so reiche, an wahrem Wissen und gediegenen Studien so arme Periode durchlebt, sie hat mich um zwei kostbare Jahre meines Lebens gebracht; ich kann den Schreck und das Entsetzen nicht schildern, als ich aus diesem Taumel zum Bewußtsein erwachte." — Professor der Chemie in Erlangen war Kastner, unter dem Liebig theoretische Studien machte. Da aber damals in Erlangen wie an andern deutschen Universitäten Gelegenheit zu selbständiger Ausbildung in der Chemie kaum geboten war, so ging Liebig, der sich damals schon durch einige chemische Arbeiten, besonders über das Knallsilber, bekannt gemacht hatte, im Jahre 1822, mit einer Unterstützung des Großherzogs von Hessen, nach Paris. Hier gewann er das Interesse des gerade dort anwesenden Alexander von Humboldt, durch dessen Vermittelung er Einlaß in Gay-Lussacs Laboratorium erhielt. In diesem setzte er seine Untersuchungen über die Knallsäure fort, die zur Entdeckung der Isomerie führten. Er wandte sich dann nach Gießen, wo er schon 1824 im 21. Lebensjahre zum außerordentlichen Professor ernannt wurde; im Jahre darauf erhielt er die ordentliche Professur der Chemie. In dieser Stellung, die er 28 Jahre inne hatte, entfaltete er eine Tätigkeit von beispielloser Fruchtbarkeit, als Forscher und als Lehrer. Aus allen Ländern strömten junge Chemiker herbei, um von ihm zu selbständigen Forschern ausgebildet zu werden. Nicht wenige von ihnen sind später zu großem Ansehen gelangt; ich nenne nur A. W. Hofmann, Strecker, Fresenius, Will, Stenhouse, Gerhardt, Williamson, Wurtz, Frankland, Kekulé, Volhard, Knapp. Liebigs Laboratorium in Gießen war die erste Unterrichtsstätte Deutschlands, in welcher die künftigen Chemiker eine streng wissenschaftliche und zugleich praktische Ausbildung erhielten.[40]) Liebig war der Überzeugung, daß diese nicht nur für die späteren Akademiker, sondern ebenso als Vorbereitung für die industrielle Tätigkeit die einzig richtige sei, und es ist ihm gelungen, diese Auffassung zu allgemeiner Anerkennung zu bringen. Sein

[40]) Vergl. aber unter Mitscherlich, S. 96.

Laboratorium hat später allen andern zum Muster gedient, und seine Unterrichts-Methode wird heute auf allen Hochschulen angewendet.

Bei solchen Erfolgen ist es begreiflich, daß andere Universitäten seine Kraft zu gewinnen suchten; er lehnte mehrfache Berufungen ab, folgte aber 1852 einer solchen nach München. Bestimmend hierfür war ihm hauptsächlich der Umstand, daß er dort eine Lehrtätigkeit im Laboratorium nicht auszuüben brauchte. Durch diese fühlte er sich nach so langen Jahren ermüdet und er empfand es schmerzlich, daß sie ihm viel kostbare Zeit raubte, die er glaubte, in freier wissenschaftlicher Tätigkeit nützlicher anwenden zu können. Auch hatte er sein Interesse schon längst, neben der reinen Chemie, deren Anwendungen auf Physiologie, und vor allem auf die Landwirtschaft zugewendet. Durch seine grundlegenden Arbeiten auf diesem Gebiete wurde er der Begründer einer wissenschaftlichen landwirtschaftlichen Chemie und einer rationellen Behandlung des Ackerbodens. — Er blieb in seiner münchener Stellung bis zu seinem Tode am 18. April 1873.

Liebig war ein Feuergeist, der für das, was er als richtig erkannte, mit Lebhaftigkeit, wenn es sein mußte mit Rücksichtslosigkeit eintrat. Diese Gemütsart hat ihn vielfach in heftigen Streit verwickelt. So mit Dumas und selbst mit Berzelius über theoretische Fragen. Mit besonderer Heftigkeit vertrat er seine agrikulturchemischen Überzeugungen. — Als er in Gießen seine Schule gegründet hatte, erhob er in zornigen Worten seine Stimme, um Klage zu führen über den jammervollen Zustand des chemischen Unterrichtes in unserm Vaterlande. In seiner 1840 erschienenen Schrift „Über den Zustand der Chemie in Preußen" sagt er u. a.: „H. Rose, der einzige Mann, von dem in Preußen der praktisch-wissenschaftliche Unterricht ausgeht, der einzige, dem es Freude macht, junge Männer zu Chemikern zu bilden, er entbehrt aller Mittel für den Unterricht. . . . Rammelsberg hat ein Laboratorium eröffnet, er erhält aber von der Regierung nicht die kleinste Unterstützung. Mitscherlich erhält aus dem Fond der Akademie jährlich 400 bis 500 Tlr., soviel etwa, wie hinreicht, um die Bedürfnisse seiner Vorlesungen und seiner eigenen Untersuchungen zu bestreiten. Er konnte bis jetzt keinem jungen Manne sein Laboratorium eröffnen; er hat bis jetzt keinen unterrichtet, der die Wissenschaft auch nur mit einer einzigen Tatsache bereichert hätte. Als Lehrer der Chemie, als Naturforscher ist sein Wirken gänzlich paralysiert durch eine

Masse von untergeordneten Arbeiten, eine Menge von Ämtern, zu welchen bei weitem minder eminente Talente vielleicht noch geschickter und passender wären."

Dabei hatte Liebig aber ein warmes Herz, und er scheute sich nicht, seine Bequemlichkeit zu opfern, wenn es galt, ein gutes Werk zu tun. In seiner Festrede bei der Enthüllung des Liebig-Denkmals in Gießen erzählt A. W. Hofmann davon ein ganz rührendes Beispiel.[40a])

Liebigs Arbeiten auf dem Gebiete der organischen Chemie etwa bis zum Jahre 1834 wurden schon besprochen. Hinzuzufügen ist noch das große Verdienst, das er sich um die Ausbildung der organischen Elementaranalyse erworben hat. Schon 1823 hatte er gemeinsam mit Gay-Lussac die damals angewandten Methoden verbessert; nach fortgesetzten Versuchen gelang es ihm schließlich im Jahre 1830, dem Verfahren die Einfachheit und Leichtigkeit in der Handhabung zu geben, welche ihm allgemeinen Eingang in die Laboratorien verschafft haben. Das Prinzip ist das noch heute angewandte, die Form der Ausführung hat natürlich im Laufe der Jahrzehnte mancherlei Vervollkommnung erfahren. Ein besonderer Fortschritt lag in der Einführung des nach Liebig benannten Kugelapparates, der zur Aufnahme der bei der Verbrennung gebildeten Kohlensäure mit Kalilauge gefüllt wurde. — Mit Hilfe dieser Methode hat er die Zusammensetzung einer großen Anzahl organischer Verbindungen festgestellt. Namentlich untersuchte er viele organische Säuren, wie Hippursäure, Äpfelsäure, Chinasäure, Milchsäure, Mandelsäure, Ameisensäure, Harnsäure etc. 1831 entdeckte er das Chloral, 1835 stellte er die wahre Natur des Aldehyd fest — aber es ist unmöglich, diese vielseitigen Arbeiten hier im Einzelnen aufzuführen. — Dagegen müssen wir einen Augenblick bei der gemeinsam mit Wöhler ausgeführten, 1838 veröffentlichten Untersuchung über die Harnsäure verweilen. Obwohl räumlich getrennt, haben sie diese Arbeiten in stetem Zusammenhange durchgeführt. Das Ergebnis war die Auffindung einer ganzen Reihe von Abbauprodukten der Harnsäure: der Parabansäure, Dialursäure, des Alloxans etc., die alle in mustergültiger Weise charakterisiert wurden. Die Feststellung der Konstitution dieser merkwürdigen Körper war frei-

[40a]) Ber. d. Deutsch. chem. Gesellsch. **23**, III, 808 [1890].

lich erst viel später möglich; sie wurde durch Adolf Baeyer herbeigeführt, der nach Liebigs Tode dessen Nachfolger in München geworden ist.

Liebig und Wöhler wurden durch ihre Untersuchungen über Cyansäure und Knallsäure zusammengeführt. Ihre weiteren gemeinsamen Arbeiten, vor allem die über das Radikal der Benzoesäure und die eben erwähnte Untersuchung der Harnsäure, begründeten ein intimes Freundschaftsverhältnis zwischen den beiden verschieden gearteten Männern, das ihnen eine Quelle wahrster und innigster Freude wurde.

Im Jahre 1840 erschien in Braunschweig Liebigs Werk „Die organische Chemie in ihrer Anwendung auf Agrikultur und Physiologie", durch das er mit seiner späteren Arbeitsrichtung vor die Öffentlichkeit getreten ist. Seine bahnbrechende Tätigkeit hat die Anschauungen auf diesen Gebieten von Grund aus umgestaltet. Er erkannte den Sinn des Oxydationsvorganges, dem die aufgenommenen Nahrungsstoffe im Körper unterliegen, als Quelle der Wärme- und Kraftleistungen des Organismus. Robert Mayers Entdeckung des Prinzips der Erhaltung der Kraft hat er als einer der allerersten richtig gewürdigt und seiner Darlegung Aufnahme in die Annalen der Chemie und Pharmazie gewährt. Die von ihm vertretene Ansicht, wonach die Kraftleistungen des Organismus durch die Oxydation der stickstoffhaltigen Nahrungsstoffe bedingt sein sollten, die stickstoffreien aber nur für den Wärmeersatz des Körpers zu dienen hätten, mußte freilich später abgeändert werden, da sich herausstellte, daß die Arbeitsleistungen auch durch die stickstoffreien Nahrungsstoffe bestritten werden können.

Auch die Gärungserscheinungen hat Liebig bearbeitet und manches zu ihrem Verständnis beigetragen. Seine Ansichten standen z. T. in einem gewissen Gegensatze zu denen Pasteurs, sie haben aber durch die Entdeckung der Gärung ohne lebende Hefe neuerdings eine teilweise Bestätigung gefunden. Durch diese Arbeiten kam er auch in Streit mit Berzelius über das Wesen der katalytischen Erscheinungen, durch den leider das freundschaftliche Verhältnis beider ernstlich getrübt wurde.

Zu unauslöschlichem Danke aber ist Liebig die Landwirtschaft verpflichtet und damit die ganze Menschheit. Er erkannte zuerst, daß die Erschöpfung des Bodens bei dauerndem Be-

triebe auf der Entziehung der für das Leben der Pflanzen unentbehrlichen Mineralstoffe beruht, und daß seine Ergiebigkeit nur durch regelmäßigen Ersatz derselben erhalten werden kann. So gab er den Anstoß zur Anwendung der künstlichen Düngemittel und wurde dadurch zugleich der Schöpfer neuer und mächtiger Zweige der chemischen Industrie.

Auch sonst ergaben Liebigs Arbeiten noch wertvolle praktische Erfolge. Er erfand ein Verfahren zur Herstellung von Silberspiegeln, durch welches im Laufe der Zeit die für die Gesundheit der Arbeiter so schädliche Fabrikation der Quecksilberspiegel ersetzt worden ist. Auf die Verwendbarkeit der Pyrogallussäure als photographischer Entwickler hat er zuerst aufmerksam gemacht. Ferner stellte er eine Suppe für Säuglinge her und ein Backpulver, durch welches der Substanzverlust bei der Gärung des Brotteigs vermieden werden sollte. Vor allem aber erwuchs aus einer von ihm gegebenen Anregung die Industrie des Fleischextraktes, durch welche ungeheure Massen südamerikanischer Rinder für die menschliche Ernährung nutzbar gemacht wurden. Freilich war er über die Bedeutung dieses Produktes im Irrtum, da er ihm den Nährwert des Fleisches zuschrieb, den er tatsächlich nicht besitzt. Er ist aber ein wertvolles Genußmittel, welches die Absonderung der Verdauungssäfte befördert und dadurch, ohne selbst eine wesentliche Energiequelle zu sein, eine bessere Ausnutzung der Nahrungsstoffe vermittelt.

Liebig hat auch eine sehr ausgedehnte und wirksame schriftstellerische Tätigkeit entwickelt. Sein Werk „Die organische Chemie in ihrer Anwendung auf Agrikultur und Physiologie“ wurde schon erwähnt; ihm sind noch einige ähnliche gefolgt. Ein großes Verdienst erwarb er sich durch seine chemischen Briefe, durch welche er Interesse und Verständnis für Fragen der reinen und angewandten Chemie in weite Kreise getragen hat. In eindrucksvollen akademischen Reden hat er Fragen, die ihm besonders am Herzen lagen, in seiner temperamentvollen Weise erörtert. Von ihnen habe ich die über den Zustand der Chemie in Preußen und über Baco v. Verulam früher erwähnt. — Mit Wöhler und Poggendorff gab er das Handwörterbuch der reinen und angewandten Chemie heraus und nach Berzelius' Tode den Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie, den er-

1849 gemeinsam mit Hermann Kopp begründete. — Von besonderer Bedeutung war es aber, daß er 1832 die Redaktion der damaligen Annalen der Pharmazie übernahm, welche später Annalen der Chemie und Pharmazie hießen und nach Liebigs Tode unter dem Namen Liebigs Annalen der Chemie fortgesetzt wurden. Darin veröffentlichte er, außer seinen und den zusammen mit Wöhler ausgeführten Arbeiten, vielfache Berichte über die Arbeiten anderer Chemiker, die nicht selten einen scharf kritischen Charakter hatten.

Eine ausgezeichnete Lebensbeschreibung Liebigs von der Hand seines Schülers Jacob Volhard erschien in 2 starken Bänden in Leipzig 1909.

Friedrich Wöhler wurde den 31. Juli 1800 in Eschersheim bei Frankfurt a. M. als Sohn hochgebildeter Eltern geboren. Später zog seine Familie nach Rödelheim und 1812 nach Frankfurt. Schon früh beschäftigte er sich mit dem Sammeln von Mineralien und der Anstellung chemischer und physikalischer Versuche. 1820 ging er zum Studium der Medizin nach Marburg, 1821 nach Heidelberg, wo er durch Leopold Gmelin schließlich ganz für die Chemie gewonnen wurde. Von seinem Aufenthalt bei Berzelius 1823—1824 hat er uns schon selbst berichtet. Beide Männer haben damals einen innigen, nie getrübten Freundschaftsbund geschlossen. Vor seiner Rückkehr nach Deutschland begleitete er noch Berzelius, Al. und Ad. Brogniart auf einer für ihn sehr lehrreichen Reise durch Schweden und Norwegen. Bald darauf, im Frühjahr 1825, folgte er einem Rufe als Lehrer der Chemie an die neu errichtete städtische Gewerbeschule in Berlin, wo er bis 1832 blieb. Dann ging er nach Kassel und erhielt dort eine Lehrstelle für Chemie an der eben begründeten höheren Gewerbeschule. 1836 wurde er ordentlicher Professor der Chemie an der Göttinger Universität, der er bis zu seinem Tode am 23. September 1882 treu geblieben ist. — Wöhlers Vortrag war einfach, man konnte ihn bescheiden nennen. Wenn er in der Vorlesung seine eignen Entdeckungen zu besprechen hatte und die Studenten ihren Beifall durch das übliche Getrampel zum Ausdruck brachten, wurde er jedesmal ganz verlegen und pflegte dann leise zu sagen: „Meine Herren, ich sehe, es ist Ihnen nicht unbekannt, daß mein Name mit der Geschichte dieses Körpers verknüpft ist; ich danke Ihnen.“

Wöhlers Arbeiten über die Cyansäure, seine Synthese des Harnstoffs, sowie die mit Liebig ausgeführten Untersuchungen über das Radikal der Benzoesäure und über die Harnsäure sind bereits besprochen. Von grundlegender Bedeutung waren seine Untersuchungen über die Destillationsprodukte der Chinasäure. Dabei stellte er die richtige Formel des Chinons und des Hydrochinons fest und entdeckte das „grüne Hydrochinon", das heutige Chinhydron. — Fast ungezählt sind seine Arbeiten aus der unorganischen Chemie. Er führte eine große Zahl von Mineralanalysen aus und verbesserte vielfach die analytischen Methoden. 1827 gelang ihm die Darstellung des metallischen Aluminiums, gleichzeitig mit St. Claire Deville entdeckte er das kristallisierte Bor und Silicium.

Von Wöhlers literarischen Arbeiten sind zu erwähnen sein Grundriß der unorganischen und der organischen Chemie, welche beide in vielen Auflagen erschienen; ferner seine Mineralanalyse in Beispielen. Daß er Berzelius' Lehrbuch der Chemie ins Deutsche übersetzte, wurde bereits erwähnt. Berzelius hat den jüngeren Freund wahrhaft ins Herz geschlossen. Die tiefgehende Entfremdung zwischen Liebig und Berzelius war für Wöhler ein wahrer Herzenskummer. Hier wie in andern Fällen suchte er mit seiner ruhigen Art auf Liebigs heftiges Temperament mäßigend einzuwirken, meist aber wohl ohne Erfolg. — Wöhlers liebenswürdiges und bei seiner großen Bedeutung anspruchsloses Wesen hat A. W. Hofmann in einem trefflichen Nachrufe[40b]) plastisch geschildert, der auch eine große Anzahl von Stellen aus dem lebhaften Briefwechsel der beiden Freunde enthält. Ihr beiderseitiges Verhältnis kann nicht besser charakterisiert werden als durch den folgenden Satz aus einem Briefe Liebigs vom 20. März 1841: „Wenn Du erwägst, welchen großen Einfluß Du auf alle meine Arbeiten und auf meinen Ideengang hast, einen Einfluß, dessen Du Dir freilich nicht bewußt werden kannst, daß ein bloßes Fragezeichen von Dir für mich ein Gegenstand des Nachdenkens wird und Du am Ende der Einzige bist, den ich um Rat frage, so kannst Du Dir

---

[40b]) Ber. d. Deutsch. chem. Gesellsch. **15**, 3127 [1882]; auch als Sonderabdruck erschienen unter dem Titel: Zur Erinnerung an Friedrich Wöhler von A. W. Hofmann, Berlin 1883.

denken, wie angenehm es mir war, daß Du nach Deinen Erfahrungen aus früheren Studien nichts gefunden hast, was man den Schlüssen, zu denen ich gekommen bin, direkt entgegensetzen könnte." — Die beiden Freunde haben auch in den Ferien große Reisen miteinander gemacht, und Wöhler schreibt in zahllosen Briefen von dem Entzücken, das ihm diese Sommerreisen bereitet haben.

Robert Wilhelm Bunsen wurde am 31. März 1811 zu Göttingen geboren, wo sein Vater Professor der neueren Sprachen und Universitäts-Bibliothekar war. Er studierte in Göttingen, Paris, Berlin, Wien Chemie, Physik und Geologie. Schon während seiner Studienzeit knüpfte er Beziehungen mit ausgezeichneten Naturforschern an und machte auch ausgedehnte Reisen, auf welchen ihn, neben mineralogischen Studien, vielfach die Besichtigung industrieller Anlagen lebhaft interessierte. 1834 habilitierte er sich in Göttingen, 1836 wurde er als Nachfolger des nach Göttingen berufenen Wöhler zum Lehrer an der höheren Gewerbeschule in Kassel ernannt, 1838 ging er als Professor der Chemie an die Universität Marburg, wo Kolbe, Frankland, Debus u. a. seine Schüler waren; 1851 nach Breslau. Obwohl er hier nur ein Jahr blieb, so war die breslauer Zeit für ihn doch von unermeßlicher Bedeutung, denn hier wirkte damals als außerordentlicher Professor Gustav Kirchhoff, und hier wurde zwischen beiden Männern der Freundschaftsbund geschlossen, der in der Spektralanalyse der Menschheit ein neues Licht aufgehen ließ. Bunsen wurde 1852 als Nachfolger Gmelins nach Heidelberg berufen, und schon 1854 gelang es ihm, auch Kirchhoff dorthin zu ziehen. Den Heidelberger Lehrstuhl hatte Bunsen bis zu seinem Rücktritt im Jahre 1889 inne; er starb am 16. August 1899.

In Heidelberg galt es, ein seinen Bedürfnissen als Forscher und Lehrer entsprechendes Laboratorium zu schaffen. 1855 konnte es eröffnet werden, und sogleich entfaltete sich darin ein reges Leben. Landolt, Lothar Meyer, Pebal, Roscoe, Beilstein, Carius, Lieben, Schischkoff, Baeyer, der Physiker G. Quincke u. a. haben damals in dem neuen Institute gearbeitet. Zu den Schülern aus späterer Zeit gehörte auch Victor Meyer, der nach Bunsens Rücktritt sein Nachfolger wurde. Die Heidelberger Periode brachte Bunsen die Freundschaft einer Reihe ausgezeichneter Männer; außer mit Kirchhoff stand er mit Helmholtz, Hermann Kopp, dem Mathematiker Königsberger

in innigstem Verkehr. — Im Jahre 1846 machte er eine Reise nach Island, die ihn zum Studium der vulkanischen Verhältnisse und des so merkwürdigen Geiserphänomens anregte; für dieses fand er auch die physikalische Erklärung. Auf einer Reise nach Schweden trat er in freundschaftliche Beziehung zu Berzelius.

Die Arbeiten über die Kakodylverbindungen führte Bunsen in der Zeit von 1837—1843 aus, also im wesentlichen während seiner Marburger Zeit. Es war seine einzige Arbeit auf dem Gebiete der organischen Chemie, aber sie war danach. In seinen späteren Jahren hat er die Entwickelung der organischen Chemie. und überhaupt der theoretischen Chemie ganz ignoriert, seine Vorlesungen wie sein Unterricht im Laboratorium betrafen ausschließlich die unorganische Chemie. — In die Zeit der Durchführung der Kakodylarbeit fällt eine im Auftrage der kurfürstlich hessischen Oberbergdirektion unternommene Untersuchung über die Vorgänge im Eisenhochofen, welche den Ausgang für Bunsens umfassende gasometrische Arbeiten bildete. Durch sie wurde er der Schöpfer der Gasanalyse; die von ihm ausgearbeiteten Methoden hat er in dem klassischen Werke „Gasometrische Methoden" niedergelegt. Die Untersuchung des Hochofenprozesses bestätigte die schon früher ermittelte Tatsache, daß das Kohlenoxyd in erster Linie das reduzierende Agens ist, und führte ferner zu dem Schluß, daß bei dem damaligen Betriebe nicht weniger als drei Viertel des verwendeten Brennmaterials verloren ging. — Ähnliche Arbeiten hat er später noch mehrere ausgeführt. So untersuchte er gemeinsam mit L. Playfair sehr eingehend den englischen Prozeß der Roheisenbereitung.

Um 1840 veröffentlichte Bunsen das nach ihm benannte konstante Element, in welchem, wie bei dem Groveschen, Salpetersäure als Depolarisator wirkt, das teure Platin aber durch die Retortenkohle der Gasfabriken ersetzt ist. Dieses Element hat er selbst zu wichtigen elektrolytischen Arbeiten benutzt, und es hat für längere Zeit allgemeine Verbreitung gefunden. Später ersetzte er die Salpetersäure durch Chromsäure, wodurch die Tonzelle entbehrlich und die lästige Entwickelung der gasförmigen Stickoxyde vermieden wurde.

Im Anschluß an seine isländer geologischen Studien untersuchte Bunsen die Abhängigkeit des Schmelzpunktes vom Druck, und fand diese Forderung der mechanischen

Wärmetheorie durch Versuche mit Walrat und Paraffin bis zu einem Druck von 156 Atmosphären bestätigt. — 1852 veröffentlichte er die Anlyse des Jodstickstoffs, im gleichen Jahre die elektrolytische Gewinnung des Magnesiums, der 1854 die des Aluminiums, Chroms, Mangans, Calciums, Strontiums, Baryums folgte. — Um dieselbe Zeit bereicherte er die analytische Chemie durch die jodometrische Methode. — 1855 teilte er umfassende Versuche über die Absorption der Gase in Wasser mit, durch die er die Gültigkeit des Henryschen Gesetzes in weiten Temperaturgrenzen bestätigte. — Dasselbe Jahr brachte die erste Mitteilung der wichtigen, mit H. E. Roscoe ausgeführten photochemischen Untersuchungen, welche Ostwald als das klassische Vorbild für alle späteren physikalisch-chemischen Arbeiten bezeichnet. Die Wirkung des Lichtes auf ein Gemisch gleicher Raumteile von Wasserstoff und Chlor — Chlorknallgas — wurde nach allen Richtungen in eingehendster Weise studiert und die sie beherrschenden Gesetze genau festgestellt. Bei der großen Wichtigkeit der chemischen Lichtwirkung für das organische Leben, vor allem den Assimilationsprozeß der Pflanzen, war es von größtem Interesse, die Untersuchungen vom klimatologischen und meteorologischen Gesichtspunkte aus zu erweitern. Hier waren die Schwierigkeiten enorm, aber sie wurden schließlich überwunden und auch in dieser Richtung wichtige Ergebnisse erzielt.

Im Jahre 1857 erschien eine, gemeinsam mit Schischkoff ausgeführte Arbeit über die Verbrennung des Schießpulvers. Sie hat zwar zu einer wirklichen Theorie dieses Vorganges nicht geführt, aber durch die Analyse der Verbrennungsgase und des Rückstandes wertvolle Beiträge zu einer solchen geliefert.

Und nun die Spektralanalyse, welche die Namen Bunsen und Kirchhoff für alle Zeiten miteinander verknüpft hat. Ihr Wesen und die mit ihrer Hilfe gemachten glanzvollen Entdeckungen sind so bekannt, daß es kaum näheren Hinweises bedarf. Bunsen selbst entdeckte auf spektroskopischem Wege das Cäsium und Rubidium, denen dann in der Hand anderer Forscher eine ganze Anzahl anderer Elemente gefolgt ist. Die Spektralanalyse erschloß aber dem forschenden Geiste auch die chemische Zusammensetzung ferner Himmelskörper, zunächst der Sonne, dann der Fixsterne und der Nebelflecke, und sie zeigte ihm

so ein Naturgemälde des Universums, dessen Großartigkeit vorher nicht geahnt werden konnte.

Bei der Darstellung der Cäsium- und Rubidiumverbindungen fiel ein lithiumreiches Nebenprodukt ab, welches in Bunsens Laboratorium von Diehl zu einer Atomgewichtsbestimmung des Lithiums benutzt wurde. Sie ergab die Zahl 7,02, durch welche dem Lithium später der ihm zukommende Platz im periodischen System der Elemente angewiesen werden konnte.

Im Jahre 1870 veröffentlichte Bunsen die Beschreibung seines Eiskalorimeters. Er benutzte es u. a. zur Bestimmung der spezifischen Wärme des 1863 durch Reich und Richter auf spektroskopischem Wege entdeckten Indiums. Dies führte ihn zu einer Korrektur seines Atomgewichtes (113,4 statt 75,6), und nur so konnte das Indium später den, seinem Verhalten entsprechenden Platz im periodischen System der Elemente erhalten.

Bunsen hat auch eine ganze Anzahl von Apparaten in die Laboratoriums-Praxis eingeführt, unter denen der nach ihm benannte Brenner und die Wasserstrahlpumpe obenan stehen. Der Bunsenbrenner hat aber auch vielfache Anwendung im täglichen Leben gefunden: alle Gaskochapparate unserer Küchen und die Glühlichtlampen sind ja nichts anderes als ihrem besonderen Zwecke angepaßte Bunsenbrenner. Auch die eisernen Kochstative, Retorten- und Bürettenhalter, welche heute jeder Anfänger als etwas selbstverständliches handhabt, verdanken wir seinem praktischen Sinn. Sein Photometer wird in den Lichtwerken allgemein angewandt. — Bunsen war ein geschickter Glasbläser, der sich seine Apparate zum großen Teil vor der Lampe selbst erblasen hat. Sehr bewundert wurden seine „feuerfesten Fingerspitzen", mit denen er, wie die Sage ging, von einem glühenden Tiegel den Deckel ohne Zange abnehmen konnte.

Carl Friedrich Rammelsberg, geboren am 1. April 1813 zu Berlin, begann seine Laufbahn als Apotheker, wandte sich aber 1833 an der berliner Universität unter Heinrich Rose, Mitscherlich und dem Mineralogen Weiss dem Studium der Chemie und Mineralogie zu. Schon während seiner Studienzeit richtete er sich ein kleines Privat-Laboratorium ein, in welchem er anfangs Pharmazeuten, später auch Chemiker unterrichtete. 1837 promovierte er, und 1839 habilitierte er sich an der berliner Univer-

sität. Er trat nun bald in näheren Verkehr mit Heinrich und Gustav Rose, Mitscherlich, mit den Physikern Magnus, Dove, Riess, Poggendorff, dem Mikroskopiker Ehrenberg und andern hervorragenden berliner Naturforschern. 1844 besuchte er auf einer Nordlandreise Berzelius, mit dem er später in brieflichem Verkehr blieb. — 1850 wurde er Lehrer der Chemie und Mineralogie am Gewerbe-Institut, der späteren technischen Hochschule. 1874 wurde ihm das schon 1864 durch den Tod Heinrich Roses erledigte zweite Ordinariat an der Universität übertragen; 1891 trat er, nach mehr als 50jähriger Dozenten-Tätigkeit in den Ruhestand. Er starb am 28. Dezember 1899 im 87. Lebensjahre. Im Laufe seines langen Lebens hat er viele und schöne Reisen gemacht, die ihn mehrfach über die Alpen führten.

Rammelsbergs Arbeiten betreffen fast ausschließlich die anorganische Chemie, die Mineral-Chemie und Mineralogie. Ihre Zahl ist außerordentlich groß, sie sind durch mustergültige Sorgfalt und Gewissenhaftigkeit ausgezeichnet. Von den rein chemischen erwähne ich besonders die über die Jodate und Perjodate, über schwefligsaure und thioschwefelsaure Salze. — Auch eine ausgedehnte literarische Tätigkeit hat er entfaltet: so übersetzte er Dumas' Philosophie der Chemie ins Deutsche; der 1881 erschienenen 6. Auflage seines Grundrisses der Chemie hat er als einer der ersten anorganischen Chemiker die Scheidung der Begriffe Atom, Molekel und Äquivalent zugrunde gelegt.

Adolf Strecker wurde am 21. Oktober 1822 zu Darmstadt als vierter Sohn des großherzoglichen Archivrates und Ehrenbürgers der Stadt, Ludwig Strecker, geboren. Er besuchte 2½ Jahre die höhere Gewerbeschule seiner Vaterstadt und bezog dann 1840 die Landesuniversität Gießen, um unter Liebig hauptsächlich Chemie zu studieren. Nachdem er 1842 daselbst promoviert hatte, wurde er, noch nicht 20 Jahre alt, als Lehrer der Mathematik, Physik, Mineralogie und Botanik an der Realschule in Darmstadt angestellt. 1846 übertrug ihm Liebig die Stelle eines Privatassistenten. 1849 habilitierte er sich in Gießen. 1851 erhielt er die chemische Professur an der Universität Kristiania, in welcher Stellung er neun Jahre verblieb. Sein Sprachtalent ermöglichte es ihm schon nach kurzer Zeit, sich bei seinen Vorlesungen der norwegischen Sprache zu bedienen. Er fühlte sich hier sehr wohl, so daß er

mehrere ehrenvolle Berufungen nach Zürich, Greifswald und Gent ausschlug. Als aber 1860 eine Berufung nach Tübingen an ihn erging, da konnte der Süddeutsche und deutsch Gesinnte nicht widerstehen und leistete ihr Folge. In Tübingen blieb er bis 1870, in welchem Jahre er einem Ruf auf den, durch den Tod Scherers erledigten Lehrstuhl der Chemie an der Universität Würzburg folgte. Sein Wirken in Würzburg war aber nur von kurzer Dauer: er wurde von einem Nierenleiden befallen, das ihn am 7. November 1871, kurz nach Vollendung des 49. Lebensjahres, den Seinen und der Wissenschaft entriß.

Streckers experimentelle Arbeiten betreffen fast ausschließlich die organische Chemie; ich nenne davon nur die folgenden. 1848 stellte er die damals noch unbekannte Glykolsäure dar durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Glykokoll. — 1850 führte er den Aldehyd mittels Blausäure und Ammoniak in Alanin über, und dieses durch salpetrige Säure in Milchsäure. Die so gewonnene synthetische Säure fand er identisch mit der Gärungs-Milchsäure. — Im Jahre 1848 hatte Edw. Schunck durch Oxydation des Alizarins eine, von ihm Alizarinsäure genannte Säure erhalten. In einem Bericht über diese Arbeit sprach Gerhardt die Vermutung aus, daß diese Säure mit der von Laurent aus Naphthalin erhaltenen Phthalsäure identisch sei. Diese Annahme bestätigte Strecker 1850 in einer gemeinsam mit J. Wolff ausgeführten Arbeit. Doch hielt er damals das Alizarin für ein Naphthalin-Derivat und erteilte ihm die irrige Formel $C_{10}H_6O_2$; später berichtigte er sie und veröffentlichte 1868, nach Graebe und Liebermanns erster Mitteilung über die wahre Natur des Alizarins, die analytischen Daten, welche die richtige Formel $C_{14}H_8O_4$ bestätigten. — 1854 gelang ihm die Synthese des Taurins, und 1868 bewies er die Konstitution der synthetischen Weinsäure.

Strecker hat sich auch sehr verdient gemacht durch die deutsche Bearbeitung von Regnaults Lehrbuch der Chemie, welches unter dem Namen Regnault-Strecker viele Auflagen erlebte.

Heinrich Franz Peter Limpricht wurde am 21. April 1827 zu Eutin geboren, wo sein Vater als Hofbaumeister lebte. Seine Studien begann er 1844 am Collegium Carolinum zu Braunschweig, das sich später zur technischen Hochschule ent-

wickelte. 1848 nahm er als Freiwilliger an dem unglücklich verlaufenen schleswig-holsteinischen Befreiungskampfe teil und ging in demselben Jahre nach Göttingen, um unter Wöhler das Studium der Chemie fortzusetzen. 1850 promovierte er daselbst, nachdem er schon im Jahr vorher Assistent am chemischen Laboratorium geworden war. 1852 habilitierte er sich in Göttingen und entfaltete hier als Lehrer und Forscher eine äußerst fruchtbare Tätigkeit. Auch nahm er seinem Lehrer die Geschäfte der Laboratoriums-Verwaltung ab. Die unter Wöhler und Limpricht beträchtlich wachsende Praktikanten-Zahl nötigte zu einem Neubau des Laboratoriums, den Limpricht bei der hannöverschen Regierung durchsetzte, und an dessen Plänen und Ausführung er als Fachmann sehr wesentlich beteiligt war. Unter seinen damaligen Schülern befand sich eine ganze Anzahl später hervorragender Forscher, unter denen hier nur F. Beilstein, R. Fittig, A. Geuther und der Physiologe C. Voit genannt seien. — 1858 erhielt Limpricht einen Ruf an die Universität Gent, den er aber ablehnte; statt seiner ging damals Kekulé nach Gent. Im folgenden Jahre wurde dann Limpricht ordentlicher Professor in Greifswald. In dieser Stellung blieb er bis zu seiner Emeritierung im Jahre 1900. Am 13. Mai 1909 „schloß der 82jährige die freundlich strahlenden Augen, glücklich im Sterben wie er es im Leben gewesen war".[39])

Limprichts Arbeitsgebiet war die organische Chemie. 1856 fand er, gleichzeitig mit Piria, die Bildung der Aldehyde durch trockene Destillation von ameisensaurem Calcium mit dem Calciumsalz einer höheren Säure. Von seinen sonstigen umfassenden Experimentalarbeiten erwähne ich noch: die Synthe des Anthracens durch Erhitzen von Benzylchlorid mit Wasser, die Entdeckung des Furans; besonders eingehend studierte er die Sulfosäuren der Benzolreihe, wobei ihn die Absicht leitete, die Kekulésche Benzoltheorie an der Erfahrung zu prüfen. Im Laufe dieser Untersuchungen fand er auch eine hübsche Methode zur quantitativen Bestimmung von Nitrogruppen. Viele dieser Arbeiten hat er gemeinsam mit seinem Schüler und späteren Kollegen Hugo Schwanert ausgeführt.

---

[39]) K. Auwers, Nachruf auf Limpricht in den Ber. d. deutsch chem. Gesellsch. 42, 5001.

— Limpricht war ein ausgezeichneter Lehrer. Er verfaßte auch einen Grundriß, und später ein größeres Lehrbuch der organischen Chemie, welchem er die Typentheorie zugrunde legte, und das sich in den sechziger Jahren des vorigen Jahrhunderts großer Beliebtheit erfreute.

In dem oben besprochenen Zeitraum hat die Theorie der Säuren eine grundlegende Wandlung erfahren. Wie wir sahen, hatte Lavoisier den Sauerstoff als das säurebildende Element betrachtet. Der Nachweis, daß in der Salzsäure kein Sauerstoff enthalten sei, widersprach dieser Auffassung; und besonders wurde dadurch jede Analogie zwischen den sogenannten Sauerstoffsäuren und den ihnen ihrem ganzen Verhalten nach durchaus ähnlichen Haloidsäuren beseitigt. Diese Erwägung veranlaßte schon 1815 H. Davy zu der Ansicht, daß nicht der Sauerstoff das wesentliche Prinzip der Säuren sei, sondern der Wasserstoff. Alle Säuren seien als Wasserstoffsäuren zu betrachten, aus denen die Salze durch Austausch des Wasserstoffs gegen Metall entstehen; nur daß in den einen der mit Wasserstoff oder dem Metall verbundene Körper ein Element sei, in den andern eine zusammengesetzte Substanz. — Diese Betrachtungsweise drang aber keineswegs sogleich durch: man erkennt auch, daß sie in einem gewissen Gegensatze zu Berzelius' Auffassung der Sauerstoffsäuren und deren Salzen stand, nach der die Säuren gar keinen Wasserstoff enthalten sollten, sondern das waren, was wir heute Säureanhydride nennen, die Salze aber Verbindungen der positiven Metalloxyde mit den negativen Säuren. Erst viel später nahm Liebig die Theorie der Wasserstoffsäuren wieder auf. 1837 entwickelte er gemeinsam mit Dumas die Ansicht, daß es Säuren gebe, welche nicht, wie man bis dahin für alle Säuren annahm, nach gleichen Atomverhältnissen sich mit Basen zu neutralen Salzen verbinden, sondern von denen ein Atom zu seiner Neutralisation mehrere Atome Basis braucht. Damit war die Lehre von den mehrbasischen Säuren gegeben, die Liebig durch eine große Anzahl eigener Beobachtungen an organischen Säuren stützte. Die Basizität der Säuren leitete er nicht von ihrem Sauerstoffgehalt ab, sondern von der Zahl ihrer durch Metall ersetzbaren Wasserstoffatome. — Das ist die Theorie der Säuren, wie sie noch heute in Geltung ist.

C a r l R e m i g i u s F r e s e n i u s , geboren am 28. Dezember 1818 zu Frankfurt a. Main, studierte zuerst in Bonn Pharmazie, darauf in Gießen bei L i e b i g Chemie. Hier schloß er innige Freundschaft mit H. W i l l , A. W. H o f m a n n und anderen Chemikern des Gießener Kreises. 1845 ging er als Professor der Chemie, Physik und Technologie an das landwirtschaftliche Institut zu Hof-Geisberg bei Wiesbaden. Der Mangel eines Laboratoriums für wissenschaftliche Untersuchungen an diesem Institut veranlaßte ihn 1847 zur Gründung eines Privatlaboratoriums in Wiesbaden, welches sich im Laufe der Zeit zu einer vollständigen Fachschule und Untersuchungsanstalt für alle Zweige der praktischen chemischen Analyse entwickelte. In der Leitung desselben wurde er durch seine beiden Söhne H e i n r i c h und W i l h e l m F r e s e n i u s und seinen Schwiegersohn E. H i n t z unterstützt. Das Institut erwarb sich bald einen Weltruf; in der Untersuchungsanstalt waren im Jahre 1897 nicht weniger als 24 Assistenten beschäftigt. — F r e s e n i u s ' Arbeitsfeld war die chemische Analyse. Schon als Studierender der Pharmazie verfaßte er, zunächst nur zu seiner Belehrung, den Entwurf seiner Anleitung zur qualitativen Analyse, welche 1841 zum ersten Male erschien, bis zu seinem Tode 16 Auflagen erlebte und in die meisten Kultursprachen übersetzt wurde. 1846 erschien dann seine quantitative Analyse, die es bei seinen Lebzeiten auf 6 Auflagen brachte. — 1862 begründete er die Zeitschrift für analytische Chemie.

F r e s e n i u s hat sich auch experimentell ausgiebig und erfolgreich betätigt. Er bestimmte die Löslichkeit und sonstigen Eigenschaften vieler Niederschläge und ermöglichte dadurch eine größere Schärfe der analytischen Methoden und die Anbringung von Korrektionen. — Eine außerordentlich große Zahl von Mineralwässern hat er analysiert und die dafür dienenden Methoden weiter ausgebildet. Besondere Verdienste erwarb er sich auch um die Analyse der verschiedenen Obstsorten, und namentlich des Weins.

Auch öffentliche Angelegenheiten nahmen ihn vielfach in Anspruch. Das Sturmjahr 1848 brachte ihn als Abgeordneten in die nassauische Kammer; in den letzten sieben Jahren seines Lebens war er Vorsitzender der Stadtverordneten-Versammlung, und als Mitglied des deutschen Protestantenvereins stand er lange Jahre an der Spitze aller liberalen Bestrebungen in der nassauischen Landeskirche.

Fresenius erfreute sich einer trefflichen Gesundheit; die Beschwerden des Alters hat er niemals empfunden. In seiner stattlichen Familie lebte er wie ein Patriarch. — In der Nacht vom 10. zum 11. Juni 1897 ist er plötzlich und ohne vorhergehende Erkrankung gestorben.

Schließlich sei hier noch eines Mannes gedacht, der in den dreißiger Jahren des 19. Jahrhunderts die organische Chemie durch eine Anzahl wichtiger Entdeckungen bereichert hat:

Friedlieb Ferd. Runge wurde 1795 zu Billwerder bei Hamburg geboren. Ursprünglich Pharmazeut, habilitierte er sich an der Universität Berlin, wurde dann, nach längerem Aufenthalt in Paris, a. o. Professor der Technologie in Breslau, und trat schließlich in den Dienst der preußischen Seehandlung, für die er teils in Berlin, teils in Oranienburg arbeitete. Er starb 1867 in Oranienburg.

Runge hat besonders eingehend die Produkte der Steinkohlendestillation untersucht. Unter ihnen entdeckte er das Anilin, das er wegen der violetten Chlorkalk-Reaktion Kyanol nannte, und das Phenol, für das er den Namen Carbolsäure einführte. Ferner isolierte er aus dem Steinkohlenteer noch einen basischen Körper, „Leukolin", das heutige Teer-Chinolin, das sich später als ein Gemisch von Chinolin, i-Chinolin und Chinaldin erwies (1834). Auch die Rosolsäure (Aurin) ist von Runge entdeckt worden. — 1820 machte er die erste Mitteilung über das Kaffein. — Er schrieb mehrere chemische und technologische Lehrbücher, darunter eine dreibändige Farbenchemie.

Die Substitutions-Theorie.

Bei einem Feste am Hofe Carl X. zu Paris im Jahre 1834 ereignete es sich, daß die zur Beleuchtung dienenden Wachskerzen sehr schlecht brannten und qualmten, so daß das Fest abgebrochen werden mußte. Die Kerzen wurden Dumas zur Untersuchung übergeben, der feststellte, daß das zu ihrer Herstellung benutzte Wachs mit Chlor gebleicht und infolge dessen chlorhaltig geworden war. Diese Beobachtung gab die Anregung zum Studium der Einwirkung des Chlors auf organische Substanzen, welche zu dem Ergebnis führte, daß der Wasserstoff derselben durch Chlor ersetzbar

ist. Einzelne Tatsachen dieser Art waren schon früher bekannt. So hatte 1815 Gay-Lussac die Bildung von Chlorcyan durch Einwirkung von Chlor auf Blausäure in diesem Sinne aufgefaßt; 1821 hatte Faraday aus Äthylenchlorid und Chlor das damals Anderthalb-Chlorkohlenstoff genannte Perchloräthan, C_2Cl_6 erhalten und Liebig und Wöhler 1832 durch Behandeln von Bittermandelöl mit Chlor das Benzoylchlorid. Aber weitgehende Schlüsse wurden aus diesen vereinzelten Tatsachen nicht gezogen.

Dumas knüpfte nun an Beobachtungen von Gay-Lussac über die Einwirkung von Chlor auf Wachs und von ihm selbst über Behandlung von Terpentinöl mit Chlor an und wies darauf hin, daß hierbei je ein Volum Wasserstoff durch ein gleich großes Volum Chlor ersetzt wird. Er sprach es als allgemeine Regel aus, daß bei solchen Reaktionen für jedes Äquivalent austretenden Wasserstoffs je ein Äquivalent Chlor eintritt. Die Erscheinung, für die er zuerst den Namen Metalepsie vorschlug, wurde später als Substitution bezeichnet. — Analog dem Chlor konnte auch Brom und Jod in organische Verbindungen eingeführt werden. — Dumas ging dann aber noch weiter und betrachtete z. B. den Übergang von Alkohol in Essigsäure, von Bittermandelöl in Benzoesäure als Substitution von Wasserstoff durch die äquivalente Menge Sauerstoff. Diese Folgerung Dumas' wurde von seinem Landsmann Laurent noch erweitert, welcher erklärte, daß der chemische Charakter der Körper durch diesen Austausch im wesentlichen nicht berührt wird. Das stieß auf heftigen Widerspruch vor allem bei Berzelius und wurde zunächst selbst von Dumas zurückgewiesen. Es war aber der Grundgedanke einer von Laurent 1836 entwickelten sogenannten Kerntheorie. Nach dieser sollten alle organischen Verbindungen sich von kohlen- und wasserstoffhaltigen Stammkernen durch Substitution ableiten. Theoretisch hatte dieser Gedanke keinen inneren Wert, aber er war wohl der erste Versuch einer Systematik der organischen Verbindungen. Dennoch wurde er von Berzelius und auch von Liebig heftig bekämpft. Als aber Dumas 1839 die Umwandlung der Essigsäure in Trichloressigsäure entdeckt hatte, da wandte er sich der Auffassung Laurents zu: wesentlich für den Charakter einer Verbindung sei nicht die Zusammensetzung, sondern ihr Typus. Die Trichloressigsäure ist, wie die Essigsäure, eine einbasische Säure,

daher sind beide vom gleichen Typus. Daß freilich durch den Eintritt des negativen Chlors die Stärke der Essigsäure um das Vielfache erhöht wird, das übersah er vollständig. — Diese Auffassung Dumas' wird wohl als ältere Typentheorie bezeichnet, zum Unterschied von der sogenannten neueren Typentheorie Gerhardt und Laurents, die wir auch bald kennen lernen werden.

Man erkennt leicht, wie diese Ansichten mit der elektrochemisch-dualistischen Betrachtungsweise im Widerspruch standen. Der elektropositive Wasserstoff sollte durch negative Elemente wie Chlor, und gar Sauerstoff ohne Änderung des chemischen Charakters, ersetzbar sein! Es ist daher begreiflich, daß Berzelius dem mit aller Schärfe entgegentrat. Dies umso mehr, als schließlich Dumas erklärte, nicht nur der Wasserstoff, sondern alle Elemente einer organischen Verbindung seien durch andere ersetzbar, so auch selbst der Kohlenstoff — eine Ansicht, welche Wöhlers scharfen Spott herausforderte. In einer scheinbar ernsten wissenschaftlichen Abhandlung berichtete er, daß man in den verschiedensten organischen Verbindungen nacheinander alle Atome durch Chlor ersetzen könne, ohne ihre Eigenschaften wesentlich zu ändern. So in der Cellulose, und man habe z. B. Nachtmützen, Unterhosen und dergl. aus versponnenem Chlor hergestellt, welche allen andern vorgezogen würden. Unterzeichnet war der kleine Aufsatz, den Liebig in den Annalen der Chemie und Pharmazie veröffentlicht hat, mit S. C. H. Windler.

Immerhin konnte Berzelius die Schwierigkeiten, die der elektrochemischen Theorie durch die Substitutionserscheinungen erwuchsen, nicht in Abrede stellen. Er suchte sie dadurch zu überwinden, daß er für substituierte Verbindungen eine ganz andere Konstitution annahm als für ihre nicht substituierten Muttersubstanzen. Während er die wasserfrei gedachte Essigsäure als Oxyd des Radikals Acetyl, $C_4H_6 + O_3$ formulierte, deutete er die Trichloressigsäure als eine „gepaarte Verbindung" von Chlorkohlenstoff mit der wasserfrei gedachten Oxalsäure, $C_2Cl_6 + C_2O_3$. Als dann 1842 Melsens die Trichloressigsäure durch naszierenden Wasserstoff in Essigsäure zurückführte, konnte er seine Ansicht von der verschiedenen Konstitution beider nicht aufrecht erhalten, und betrachtete nun auch die Essigsäure als gepaarte Verbindung der Oxalsäure, $C_2H_6 + C_2O_3$. — Damit war das Fundament der elektrochemischen Theorie erschüttert, und die dualistischen Formeln

mußten allmählich den neueren „unitarischen Formeln" weichen — was Berzelius freilich niemals zugegeben hat. Um seine Auffassung zu retten, mußte er immer verwickeltere Formeln konstruieren und hypothetische Paarlinge einführen, so daß Laurent sich zu dem spöttischen Ausspruche veranlaßt sah, die Chemie sei zur Lehre von den Körpern geworden, die nicht existieren. Sein Landsmann Wurtz aber äußerte sich 1869 folgendermaßen: „Sollen wir heute, zwanzig Jahre nach Berzelius' Tode, um seines Andenkens willen die Kämpfe beklagen, die seine letzten Jahre beunruhigt haben, und aus denen er nicht als Sieger hervorgegangen ist? Keineswegs. Dieser große Streit hat seine Früchte getragen, und Berzelius' heftiger Widerspruch hat heilsamer gewirkt als Stillschweigen und Ruhe zu wirken vermocht hätten. So hat er als mächtiger Gegner selbst durch seine Irrtümer der Wissenschaft gedient, die er durch seine Entdeckungen so reichlich ausgestaltet hatte."

Die Typentheorie. Homologe Reihen.

In weiterer Entwickelung dieser Erörterungen kam Gerhardt zur Aufstellung einer Ansicht, welche als „Theorie der Reste" bezeichnet wurde. Diese Reste sollten Atomgruppen sein, welche übrig bleiben, wenn zwei Körper infolge der starken Affinität ihrer Bestandteile in Wechselwirkung miteinander treten. Beispielsweise erklärte er die Bildung von Nitrobenzol aus Benzol und Salpetersäure in der Weise, daß aus dem Benzol Wasserstoff austritt, aus der Salpetersäure Sauerstoff, die sich zu Wasser verbinden, und daß die übrig bleibenden Atomreste des Benzols und der Salpetersäure sich dann zu Nitrobenzol vereinigen. Diese Reste haben eine gewisse Ähnlichkeit mit den früher angenommenen Radikalen, sie wurden aber nicht als fertig gebildet in den betreffenden Verbindungen angenommen. Auch seien sie durchaus verschieden von den wirklich existierenden Verbindungen gleicher Zusammensetzung, z. B. die Nitrogruppe NO_2 von dem Stickstoffdioxyd.

Gerhardt machte nun auch einen Versuch der Klassifikation organischer Verbindungen, welche aber rein schematisch war: er ordnete die Verbindungen nach ihrem Kohlenstoffgehalt, ohne jede Rücksicht auf ihre chemische Natur. Diese Anordnung nannte er „échelle de combustion", in dem Gedanken, daß die

Körper umso verbrennlicher sind, je mehr Kohlenstoff sie enthalten.

Es waren aber damals auch die Bedingungen zu einer rationellen Systematik der organischen Verbindungen noch nicht gegeben, weil über die wahren Atomgewichte der Elemente noch keine Klarheit gewonnen war, und deshalb auch über die Formeln der organischen Verbindungen noch Meinungsverschiedenheiten bestanden. Ein wesentlicher Fortschritt in dieser Richtung wurde durch das Zusammenwirken Gerhardts mit seinem Altersgenossen und Freunde Laurent herbeigeführt, indem sie zuerst einen scharfen Unterschied zwischen Atom-, Äquivalent- und Molekulargewicht der Verbindungen machten. Sie knüpften dabei an ältere theoretische Überlegungen an, welche sich auf die physikalischen Eigenschaften der Gase stützten. Im Jahre 1811 hatte Amadeo Avogadro auf Grund des gleichmäßigen Verhaltens der Gase gegen Druck- und Temperaturveränderungen die Ansicht ausgesprochen, daß alle Gase bei gleichem Druck und gleicher Temperatur im gleichen Volum eine gleiche Anzahl kleinster Teilchen „Molekeln" enthalten, und 1814 hatte unabhängig von ihm Ampère denselben Gedanken entwickelt. Ihre Ausführungen wurden aber von den Chemikern, welche damals mit ganz andern Problemen beschäftigt waren, nicht beachtet. Gerhardt und Laurent knüpften daran an, und wurden so zu einer klareren Unterscheidung der Begriffe Atom, Äquivalent und Molekel geführt, wie wir sie noch heute verstehen. Sie kamen dadurch zur Abänderung einer Anzahl von Atomgewichten und folgerten, daß die Molekeln der damals bekannten Gase aus je 2 Atomen bestehen, also H_2, Cl_2, O_2, N_2; die Molekeln von Salzsäure, Cyan, Essigsäure erhielten die Formeln HCl, $(CN)_2$, $C_2H_4O_2$.[41])

Aber sie drangen mit ihren Ideen damals nicht durch. Bis über die Mitte des neunzehnten Jahrhunderts hinaus wurden noch von vielen Chemikern die alten Äquivalentgewichte benutzt und dementsprechend die Verbindungen formuliert; wie denn auch die älteren Chemiker damals noch meist an der dualistischen Schreibweise festhielten. Das wurde erst anders durch das Eingreifen Cannizzaros gegen Ende der fünfziger Jahre.

---

[41]) Ähnliche Gedanken entwickelte Gaudin 1833

Inzwischen wurde die Weiterentwickelung von Gerhardts Ansichten durch wichtige experimentelle Arbeiten von anderer Seite gefördert. Im Jahre 1849 studierte Adolf Wurtz die Zersetzung der Cyansäureester durch Kali, welche ihn zur Entdeckung der primären Amine führte, und bald darauf erhielt A. W. Hofmann durch Erhitzen von Anilin mit den Bromiden der Alkoholradikale die sekundären und tertiären Basen. Er ließ dann Bromäthyl auf Ammoniak einwirken, in der Erwartung, „in dieser Reaktion die stufenweise Bildung dreier Alkaloide, von dem Ammoniak durch Substitution von 1, 2 und 3 Äquivalenten Wasserstoff durch eine entsprechende Anzahl von Äthyläquivalenten abstammend", nachweisen zu können. Die Versuche entsprachen ganz dieser Erwartung: er erhielt Äthylamin, Diäthylamin und Triäthylamin, und weiter noch durch Anlagerung von Äthyljodid an Triäthylamin das quaternäre Tetraäthylammonium-Jodid. — Die schon früher bekannten organischen Basen, die natürlichen Alkaloide hatte Berzelius als gepaarte Verbindungen des Ammoniaks betrachtet, Liebig als Verbindungen von Amid, NH_2 mit einem organischen Radikal. Wurtz und Hofmann deuteten die Aminbasen auf Grund ihrer experimentellen Ergebnisse als Ammoniak, in dem 1—3 Wasserstoffatome durch Alkoholradikale ersetzt sind. Es waren Verbindungen vom Typus des Ammoniaks, und so haben diese wichtigen Entdeckungen der neueren Typentheorie vorgearbeitet.

Ein weiterer Schritt auf diesem Wege war die Entdeckung der gemischten Äther durch Williamson in demselben Jahre 1850. Er löste Kalium in Alkohol auf und ließ dann Äthyljodid einwirken, wodurch er zu seiner Überraschung den gewöhnlichen Äther erhielt. Indem er nun Jodäthyl auf die Kaliumverbindungen des Methyl- und Amylalkohols wirken ließ, erhielt er den gemischten Methyl- und Amyläthyläther. Mit der bis dahin geltenden Auffassung des Äthers als Äthyloxyd, $C_4H_{10}O$ und des Alkohols als sein Hydrat $C_4H_{10}O . H_2O$ waren diese Ergebnisse durchaus nicht zu vereinigen, und Williamson erkannte auch sogleich die Tragweite seiner Entdeckung. Er leitete sowohl den Alkohol wie den Äther vom Wasser ab durch Austausch von je 1 und 2 Atomen Wasserstoff gegen die Äthylgruppe. Damit wurde das Wasser zum Typus solcher Verbindungen, denen er auch die organischen Säuren anschloß:

$\begin{matrix}H\\H\end{matrix}O$	$\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}O$	$\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}O$	$\begin{matrix}C_2H_5\\CH_3\end{matrix}O$	$\begin{matrix}C_2H_3O\\H\end{matrix}O$
Wasser	Alkohol	Äther	Äthylmethyläther	Essigsäure

Er bemerkte auch schon, daß man die mehrbasischen Säuren auf einen multiplen Wassertypus beziehen müsse. — Im Anschluß an diese Arbeiten gab er auch die richtige Erklärung der Ätherbildung durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Alkohol, wobei die Äthylschwefelsäure als Zwischenprodukt entsteht. — Fast um dieselbe Zeit gelangte Chancel nach einem ganz ähnlichen Prinzip zu demselben Resultat: durch Destillation von äthylschwefelsaurem Kali mit Kaliumäthylat und Kaliummethylat erhielt er Äthyläther und Äthylmethyläther.

Kurz darauf entdeckte Gerhardt die Anhydride der einbasischen Säuren, die er dem Äther zur Seite stellte und wie diesen auf den Wassertypus bezog.[42]) Er stellte auch die gemischten Säureanhydride dar, welche die sauren Analoga der gemischten Äther bildeten.

So hatten sich die Grundgedanken der Typentheorie herausgebildet, welche dann Gerhardt noch erweiterte und zu einem Gesamtbilde vereinigte. Den durch Williamson, Wurtz und Hofmann geschaffenen Wasser- und Ammoniaktypen fügte er den Typus Wasserstoff und Chlorwasserstoff hinzu. Auf ersteren bezog er u. a. die Kohlenwasserstoffe, ferner die Aldehyde und ähnliche Körper; auf den Typus Chlorwasserstoff die Halogenverbindungen. Dieser Typus war aber eigentlich ganz überflüssig, da man die Chlorwasserstoffsäure selbst auf den Wasserstofftypus beziehen konnte. — Dazu kamen dann die mehrfachen Typen Williamsons, auf die man die mehrbasischen Säuren bezog; zu diesen gesellten sich bald die mehrwertigen Alkohole. Im Jahre 1854 hatten Berthelot und de Luca das Glycerin als dreiwertigen Alkohol erkannt, und hierdurch angeregt, gelangte Wurtz 1856 zur Entdeckung des ersten zweiwertigen Alkohols, des Glykols.[43]) Dazu wurden auch die unorganischen Verbindungen auf dieselben Typen bezogen und den zusammengesetzten Radikalen eine ziffer-

[42]) Die zu ihrer Darstellung erforderlichen Säurechloride hatte 1848 Cahours mittels Phosphorpentachlorid erhalten.

[43]) Gleichzeitig stellte Heinrich Debus das Glyoxal, den ersten Dialdehyd dar.

mäßig bestimmte „Wertigkeit“ zugeschrieben, welche nach O d l i n g durch Striche versinnlicht wurde, die man im Bedarfsfalle ihren Formeln hinzufügte, z. B. C_2H_5', C_2H_3O', C_2H_4'', C_2O_2'', C_3H_5''' usw. So ergab sich eine typische Formulierung:

$$\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\} \quad \left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\} \quad \left.\begin{matrix}K\\Cl\end{matrix}\right\} \quad \left.\begin{matrix}CH_3\\H\end{matrix}\right\} \quad \left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right\} \quad \left.\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\right\} \quad \left.\begin{matrix}C_2H_5\\Cl\end{matrix}\right\} \quad \left.\begin{matrix}C_2H_3O\\H\end{matrix}\right\} \quad \left.\begin{matrix}C_2H_3O\\Cl\end{matrix}\right\}$$

$$\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O \quad \left.\begin{matrix}H\\NO_2\end{matrix}\right\}O \quad \left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O \quad \left.\begin{matrix}K\\NO_2\end{matrix}\right\}O \quad \left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}O \quad \left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O \quad \left.\begin{matrix}CH_3\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O$$

$$\left.\begin{matrix}H\\C_2H_3O\end{matrix}\right\}O \quad \left.\begin{matrix}K\\C_2H_3O\end{matrix}\right\}O \quad \left.\begin{matrix}C_2H_3O\\C_2H_3O\end{matrix}\right\}O \quad \left.\begin{matrix}C_2H_3O\\C_7H_5O\end{matrix}\right\}O$$

$$\left.\begin{matrix}H_2\\H_2\end{matrix}\right\}O_2 \quad \left.\begin{matrix}H_2\\SO_2\end{matrix}\right\}O_2 \quad \left.\begin{matrix}KH\\SO_2\end{matrix}\right\}O_2 \quad \left.\begin{matrix}K_2\\SO_2\end{matrix}\right\}O_2 \quad \left.\begin{matrix}C_2H_4\\H_2\end{matrix}\right\}O_2 \quad \left.\begin{matrix}H_2\\C_2O_2\end{matrix}\right\}O_2 \quad \left.\begin{matrix}H_2\\C_4H_4O_4\end{matrix}\right\}O_2$$

$$\left.\begin{matrix}H_3\\H_3\end{matrix}\right\}O_3 \quad \left.\begin{matrix}H_3\\PO\end{matrix}\right\}O_3 \quad \left.\begin{matrix}C_3H_5\\H_3\end{matrix}\right\}O_3 \quad \left.\begin{matrix}H_3\\C_6H_5O_4\end{matrix}\right\}O_3$$

Hieran schloß sich dann der Typus Ammoniak:

$$\left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}N \quad \left.\begin{matrix}CH_3\\H\\H\end{matrix}\right\}N \quad \left.\begin{matrix}CH_3\\CH_3\\H\end{matrix}\right\}N \quad \left.\begin{matrix}CH_3\\CH_3\\CH_3\end{matrix}\right\}N \quad \left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}P \quad \left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}As \quad \left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}Sb$$

Die typische Betrachtung war eigentlich keine Theorie, aber sie hat als Klassifikationsmittel vortreffliche Dienste geleistet. Ihr eigentlicher Sinn wurde erst später erkannt und leitete dann zur Strukturlehre. Zur Einteilung organischer Verbindungen benutzte G e r h a r d t noch das vor ihm schon von D u m a s und von S c h i e l auf die Alkohole und Säuren angewandte Prinzip der H o m o - l o g i e.

A u g u s t e L a u r e n t , geboren 14. November 1807 zu La Folie bei Langres, studierte zuerst Bergwissenschaft, wurde dann D u m a s' Assistent an der Ecole centrale des arts et manufactures, später Chemiker an der Porzellanfabrik in Sèvres, 1839 Professor der Chemie in Bordeaux, 1848 Münzwardein in Paris. Hier war er in fortdauerndem Gedankenaustausch mit G e r h a r d t. Er starb schon am 15. April 1853. — Außer den, z. T. in Verbindung mit G e r h a r d t ausgeführten Arbeiten zur Systematik der organischen Verbindungen hat L a u r e n t durch wertvolle Experimentalarbeiten die Kenntnis des Naphthalins, des Isatins etc. gefördert.

Charles Fréd. Gerhardt, geboren 21. August 1816 in Straßburg, studierte an verschiedenen deutschen Hochschulen, zuletzt in Gießen unter Liebig. 1844—1848 war er Professor der Chemie in Montpellier und kam dann nach Paris, wo er mit Laurent zusammentraf. 1855 wurde er Professor der Chemie in Straßburg und starb schon am 19. August 1856.[43a])

Gerhardts Bedeutung lag hauptsächlich in seiner großen Begabung für Systematik. Persönlich war er ein unruhiger Geist von brennendem Ehrgeiz und einer fieberhaften, aber nie befriedigten Sehnsucht nach einem dauernden Wirkungskreis in Paris. Allerdings begreift man das, wenn man erfährt, daß der damalige Unterrichtsminister den Provinz-Professoren einschärfte, ihr amtliches Laboratorium sei nur dazu da, die Vorlesungen vorzubereiten, nicht aber für die privaten Forschungen der Professoren!

Von Gerhardts experimentellen Arbeiten ist noch zu erwähnen die Entdeckung des Chinolins, das er durch trockene Destillation der Chinaalkaloide mit Ätzkali erhielt. Das Steinkohlen-Chinolin hatte schon 1834 Runge aus dem Teer isoliert (s. o.).

Charles Adolphe Wurtz wurde am 26. November 1817 in Straßburg geboren. Sein Vater war damals Prediger im nahe gelegenen Wolfsheim, 1826 übernahm er eine Pfarre in Straßburg; er starb schon 1845. — Ad. Wurtz besuchte das protestantische Gymnasium in Straßburg; unter seinen Schulkameraden befanden sich die späteren Chemiker Gerhardt und Emil Kopp. Schon auf der Schule beschäftigte sich Adolf eifrig mit physikalischen und chemischen Experimenten. Dem Wunsche des Vaters, der ihn gern zum Theologen bestimmt hätte, konnte er sich nicht fügen; schließlich kam ein Vergleich zustande, nach dem der Sohn das Studium der Medizin ergriff. Er durchlief die ganze Reihe der geforderten Prüfungen an der medizinischen Fakultät in Straßburg, ging aber 1842 nach Gießen zu Liebig, von dem er sich jedoch schon nach kurzer Zeit schweren Herzens wieder trennen mußte. Nachdem er im August 1843 in Straßburg die medizinische Doktorprüfung abgelegt hatte, wandte er sich nach Paris. Hier arbeitete er zuerst bei Balard, siedelte aber 1845 in die Ecole de Médecine zu Dumas über. Dieser erkannte sogleich seine große Begabung und machte ihn noch in demselben Jahre zu seinem Assistenten. — 1846 wurde

[43a]) Näheres in Wilh. Ostwalds „Große Männer", S. 220.

Wurtz Vorstand des chemischen Laboratoriums an der Ecole Centrale des Arts et Manufactures. 1850 gründete er in Paris gemeinsam mit zwei andern Schülern Liebigs ein Laboratorium für reine und technische Chemie, welches sich aber trotz einer Anzahl von Schülern materiell nicht halten konnte und bald wieder aufgelöst werden mußte. Es war daher für Wurtz eine glückliche Wendung, daß er 1851 die chemische Professur an dem neu gegründeten agronomischen Institut zu Versailles erhielt; 1852 wurde er Professor der Chemie an der Ecole de Médecine, an der er von 1868—1875 das Amt des Doyen (Dekan) bekleidete, welches nicht, wie an den deutschen Universitäten, jährlich wechselt. — 1858 begründete Wurtz, nach dem Muster der seit zehn Jahren bestehenden Chem. Soc. of London, die Société chimique de Paris.

Im Jahre 1869 wurde der von Ferd. Lesseps erbaute Suezkanal eröffnet, woran, nebst zahlreichen Gelehrten aller Länder, auch Wurtz teilnahm. Er benutzte die Gelegenheit zu einem weiteren Ausflug in das Land der Pharaonen, der sich durch die Teilnahme des berühmten, mit Wurtz von der Jugend her befreundeten Ägyptologen Richard Lepsius besonders interessant gestaltete. — Während des deutsch-französischen Krieges, ganz besonders während der Belagerung von Paris, hat Wurtz sein Wissen und Können in den Dienst des Vaterlandes gestellt. Wie schmerzlich ihn die Abtrennung seiner engeren Heimat berührte, können wir ihm umsomehr nachfühlen, als wir jetzt denselben Schmerz auskosten müssen.

Im Jahre 1875 legte Wurtz das Dekanat der medizinischen Fakultät nieder. Bald darauf erhielt er die neu begründete Professur für organische Chemie an der Sorbonne. In dieser Stellung verblieb er bis zu seinem Tode, der ganz plötzlich am 12. Mai 1884 eintrat. Einen Monat vorher hatte er seinen Lehrer Dumas zur Erde bestattet.

Wurtz hatte ein heiteres und sehr lebhaftes Temperament, er war ein glänzender, humorvoller Gesellschafter und großer Musikfreund. Den Sport übte er in den verschiedensten Formen: Turnen, Rudern, Schwimmen, Schlittschuhlaufen; auch an Jagd, Fischfang und Fußwanderungen hatte er große Freude. — In der Mitte der siebziger Jahre erwarb er einen schönen Landsitz zwischen Paris und Fontainebleau, wo er sich auch der Zucht edler Obstarten widmete.

Wurtz' erste größere Arbeit hatte die unterphosphorige Säure zum Gegenstand (1842); daran schloß sich dann gleich eine Untersuchung über die phosphorige Säure. Er charakterisierte die erste als einbasische, die zweite als zweibasische Säure. Im Anschlusse daran entdeckte er das Phosphoroxychlorid (1846). — Es folgte die Entdeckung der Cyanursäure- und Cyansäureäther (1848), welche sogleich die der primären Amine zur Folge hatte (1849); daran schloß sich die der zusammengesetzten Harnstoffe. — 1856 folgte die Entdeckung der Glykole mit ihren vielfachen Derivaten, von denen besonders das Äthylenoxyd durch seine Isomerie mit dem Aldehyd die Aufmerksamkeit auf sich zog. — Durch Oxydation des Propylglykols erhielt Wurtz die Milchsäure und schloß aus dieser Bildungsweise auf die richtige Molekularformel. Sie wurde aber damals als zweibasisch betrachtet, und erst Kolbe hat sie als das charakterisiert, was wir heute eine einbasische Oxysäure nennen. Wurtz erkannte seine Gründe an und bezeichnete sie als einbasische, zweiatomige Säure; Kekulé sagte, sie sei gleichzeitig Säure und Alkohol.

In diese Zeit fällt auch Wurtz' Synthese der aliphatischen Kohlenwasserstoffe durch Einwirkung von Natrium auf die Jodalkyle, welche so wesentlich zur Erkenntnis der Natur der freien Alkoholradikale beigetragen hat (1855). — Es folgte die Überführung aromatischer Kohlenwasserstoffe in Phenole durch Alkalischmelze ihrer Sulfosäuren (1867); sie ist später von großer Bedeutung für die Technik geworden, vor allem für die Darstellung der Naphthole. Die Reaktion wurde gleichzeitig von Kekulé aufgefunden, und schon einige Jahre früher von Dusart, von diesem aber, offenbar aus praktischen Gründen, geheim gehalten. — Ferner die Synthese aromatischer Carbonsäuren durch Einwirkung von Natriumamalgam auf aromatische Bromverbindungen und Chlorkohlensäureäther (1869).

Schon einige Jahre vorher hatte Wurtz sich mit den sogenannten abnormen Dampfdichten beschäftigt, und im Jahre 1872 gelang ihm die Bestimmung der normalen Dampfdichte des Phosphorpentachlorids im Sinne der Formel PCl_5.

Wurtz hat auch eine Anzahl literarischer Arbeiten verfaßt, durch die er überall für die damals neuen Ansichten eintrat. Dahin

gehört ein kleines Werk „La théorie atomique", das auch ins Deutsche übersetzt wurde. Vor allem ist aber zu nennen das von ihm gemeinsam mit einer großen Anzahl von Chemikern herausgegebene Dictionnaire de chimie pure et appliquée. Die geschichtliche Einleitung zu demselben, welche auch besonders unter dem Titel „Histoire des doctrines chimiques depuis Lavoisier jusqu'à nos jours" erschienen ist, beginnt mit dem ihm mit Recht sehr verdachten Ausspruch: „La chimie est une science française. Elle fut constituée par Lavoisier d'immortelle mémoire." Er hat ihn später selbst bedauert.

Ein ausführliches und liebevolles Lebensbild hat A. W. Hofmann dem ihm im Tode vorangegangenen Freunde in den Berichten der Deutschen chemischen Gesellschaft **20**, III, 815 gewidmet.

August Wilhelm Hofmann, geboren zu Gießen am 8. April 1818 als Sohn des Provinzialbaumeisters Joh. Phil. Hofmann. Infolge der Vielseitigkeit seiner geistigen Interessen bereitete ihm anfangs die Berufswahl Schwierigkeiten, bis der Einfluß von Liebigs machtvoller Persönlichkeit ihn bestimmte, sich für die Chemie zu entscheiden. Nach der Promotion im Jahre 1843 blieb er noch einige Zeit im Liebigschen Laboratorium. 1845 habilitierte er sich in Bonn; schon im Herbst desselben Jahres wurde er zum außerordentlichen Professor ernannt, folgte aber gleich darauf einem Ruf an das neu errichtete College of Chemistry in London. Hier übte er eine sehr vielseitige und erfolgreiche Tätigkeit aus, bis er 1862 nach Bonn berufen wurde, um dort ein neues Unterrichts-Laboratorium zu bauen und dessen Leitung zu übernehmen. Das Laboratorium entstand auch nach seinen Plänen, aber ehe es vollendet war, wurde Hofmann als Nachfolger Eilhard Mitscherlichs nach Berlin berufen, wo er wieder ein neues Laboratorium zu errichten hatte. Das bonner und das berliner Laboratorium waren die ersten, den Bedürfnissen des Unterrichts und der Forschung dienenden chemischen Institute in Preußen. — Hofmann war ein ausgezeichneter Lehrer, seine Vorlesung glänzend. Er erdachte eine große Zahl von Vorlesungsversuchen und Apparaten, von denen viele sich das Bürgerrecht im Unterricht erworben haben. Seine „Einleitung in die moderne Chemie", zuerst in englischer Sprache erschienen, hat seinerzeit viel zur allgemeinen Anerkennung der Volum- und Molekulartheorie beigetragen. — Für

die gebildete Gesellschaft hielt er sehr eindrucksvolle Experimentalvorträge, zuerst in London, dann in Berlin; an diesen nahmen auch der Kronprinz Friedrich Wilhelm, der spätere Kaiser Friedrich, und seine Gemahlin, die ihm freundschaftlich zugetan waren, lebhaften Anteil.

Hofmanns experimentelle Arbeiten gehören fast ganz der organischen Chemie an, die älteren von ihnen, die so wesentlich zur Aufstellung der Typentheorie beitrugen, sind schon erwähnt. Fast gleichzeitig mit Gautier, aber auf einem ganz andern Wege, nämlich durch Einwirkung von alkoholischem Kali auf die Mischung eines primären Amins mit Chloroform, stellte er die Isonitrile dar; dadurch ergab sich ohne weiteres die Konstitution dieser Körper. — Hofmann hat umfassende Untersuchungen über Senföle ausgeführt. Die Überführung der Säureamide in primäre Amine trägt noch heute seinen Namen. — Bei Gelegenheit der Untersuchung des Formaldehyds schuf er seine Abänderung der Dampfdichte-Bestimmung nach Gay-Lussac. — Von besonderer Wichtigkeit wurden seine Untersuchungen über das Anilin und die sich von ihm ableitenden Farbstoffe. In seinem Laboratorium entdeckte W. H. Perkin den ersten Anilinfarbstoff. Er selbst und sein Schüler Mansfield schied aus dem Steinkohlenteer das Benzol und dessen Homologe ab. Über diese Arbeiten wird noch zu berichten sein. — Auf praktischem Gebiete betätigte sich Hofmann wiederholt als Jury-Mitglied der großen Weltausstellungen. Für den amtlichen Bericht über die Wiener Weltausstellung von 1873 gab er gemeinsam mit einer Anzahl Mitarbeiter den umfangreichen, leider unvollendet gebliebenen „Bericht über die Entwickelung der chemischen Industrie während des letzten Jahrzehnts" heraus. — Hofmann war mit vielen hervorragenden Fachgenossen in Freundschaft verbunden. Nicht wenigen von ihnen hat er durch warm empfundene Nachrufe und Gedächtnisreden ein schönes Denkmal gesetzt. Sie erschienen meist in den Berichten der Deutschen chemischen Gesellschaft und wurden 1889 in drei Bänden unter dem Titel „Erinnerungen an vorangegangene Freunde" herausgegeben. — Ein ganz besonderes Verdienst erwarb sich Hofmann durch die Gründung der Deutschen chemischen Gesellschaft im Jahre 1868. Sie konnte während des Weltkrieges auf ihr 50jähriges Bestehen zurückblicken. — Hofmann war eine glückliche, lebensfrische Natur, unverändert bis ins hohe

Alter. Am 5. Mai 1892 starb er plötzlich kurz nach Vollendung des 74. Lebensjahres. — Ein ausführliches Lebensbild Hofmanns von Jacob Volhard und Emil Fischer erschien in den Berichten der Deutschen chemischen Gesellschaft **35**, Sonderheft [1902].

Alexander William Williamson wurde am 1. Mai 1824 in Wandsworth geboren. Er war ein Kind von sehr zarter Gesundheit, wuchs aber schließlich zu einem kräftigen Manne heran und erreichte das hohe Alter von 80 Jahren. Sein rechtes Auge versagte jedoch andauernd den Dienst und sein linker Arm war fast ganz ohne Kraft. 1840 ging er nach Heidelberg, um Medizin zu studieren, wurde aber durch Leopold Gmelins Vorlesungen veranlaßt, sich ganz der Chemie zu widmen, und begab sich 1844 nach Gießen unter den mächtigen Einfluß Liebigs. 1846 bis 1849 war er in Paris, wo er sich hauptsächlich mit höherer Mathematik beschäftigte. 1849 erhielt er die Professur für analytische und praktische Chemie am University College in London, und 1855 wurde er der Nachfolger Grahams als Professor der allgemeinen Chemie an demselben College, behielt aber dabei noch den früheren Lehrauftrag. In beiden Ämtern wirkte er bis zu seinem Rücktritt im Jahre 1887. Im Ruhestand interessierte er sich hauptsächlich für Landwirtschaft. Er starb in High Pitfold bei Hindhead am 6. Mai 1904.

Williamsons Entdeckung der gemischten Äther und deren Bedeutung für die Begründung der Typentheorie wurden schon besprochen. Von seinen sonstigen Arbeiten ist von besonderer Wichtigkeit die Auffindung der Chlorsulfonsäure, welche in ihrer Zusammensetzung zwischen der Schwefelsäure und dem Sulfurylchlorid steht, was er so formulierte:

$$SO_2{}^{Cl}_{Cl} \qquad SO_2{}^{Cl}_{\underset{H}{O}} \qquad SO_2{}^{\overset{H}{O}}_{\underset{H}{O}}$$

Williamson betrachtete die Existenz dieser Verbindung als Beweis für die zweibasische Natur der Schwefelsäure, welche damals noch keineswegs allgemein angenommen wurde. Zugleich ist sie das erste Beispiel eines Körpers, der auf einen gemischten Typus zu beziehen war, eine Formulierung, die später von Kekulé und anderen vielfach angewendet wurde.

Heinrich Hlasiwetz wurde am 7. April 1825 zu Reichenberg i. Böhmen als Sohn des dortigen Apothekers Philipp Hlasiwetz geboren. 1839 trat er als Lehrling in die väterliche Apotheke. Hier erwarb er sich unter der verständigen Anleitung des Vaters eine Summe chemischer, botanischer und mineralogischer Kenntnisse. 1842 bezog er die Universität Jena, wo er durch den Botaniker Schleiden so tiefgehende Anregungen empfing, daß er nahe daran war, dieses Fach zu seinem Lebensberuf zu erwählen. Schließlich blieb er der Chemie treu, faßte aber zugleich den Entschluß, dem Apothekerstande zu entsagen und sich ganz der Wissenschaft zu widmen. Dem Vater bereitete er damit eine große Enttäuschung. Dieser gab endlich seine Einwilligung, verlangte aber von dem Sohne, daß er seine pharmazeutischen Studien zum Abschluß bringe. So war Heinrich von 1843 bis 1846 als praktischer Apotheker in Brünn, Wien und Reichenberg tätig; darauf setzte er seine chemischen Studien erst in Wien, dann in Prag fort, und 1848 erhielt er das Diplom als Mag. Pharm. 1849 wurde er in Prag zum Dr. der Chemie promoviert. Fast gleichzeitig wurde er daselbst Assistent von Rochleder. 1851 wurde er, ohne daß er vorher Privatdozent gewesen war, als außerordentlicher Professor nach Innsbruck berufen. Beim Antritt seiner Stellung hatte er dort kein Laboratorium, keine Bibliothek, keinen Assistenten, keine Schüler und nur sehr beschränkte Geldmittel zur Verfügung. Aber er verstand es, diese Schwierigkeiten zu überwinden, und bald entwickelte er eine äußerst fruchtbare Tätigkeit, in deren Anerkennung er schon 1853 zum Ordinarius ernannt wurde. — 1867 wurde ihm die neu errichtete Professur für chemische Technologie am wiener Polytechnikum übertragen, die er 1869 mit dem Lehrstuhl für allgemeine Chemie an derselben Anstalt vertauschte. Dieser ist er denn auch, trotz mehrerer ehrenvoller Berufungen — u. a. nach München als Nachfolger Liebigs — treu geblieben. — Im März 1875 schloß er einen ihn tief beglückenden Ehebund, aber dieses Glück war von kurzer Dauer: am 8. Oktober 1875 machte ein Herzschlag seinem Leben ein nur zu frühes Ende.

Hlasiwetz war ein Mann von feiner Bildung und vielseitigen Interessen. Er machte häufige Reisen nach Deutschland, Frankreich, Spanien, England, Schweden und Norwegen. Besonders zog es ihn nach Italien, dessen herrliche Kunstschätze er mit feinem Verständnis genoß. Hoch begabt war er für Musik, die er

nicht nur ausübend, sondern auch selbst schaffend betrieb. Er komponierte Lieder, Sonaten und andere Musikstücke, schrieb sogar eine Oper und veröffentlichte zahlreiche Aufsätze musikalischen Inhaltes, die weite Verbreitung und Anerkennung fanden.

Hlasiwetz' wissenschaftliche Arbeiten betrafen vornehmlich das Studium von Pflanzenstoffen, besonders der Glykoside und Harze. Durch die von ihm angewandte Kalischmelze baute er viele von ihnen zu einfacheren Verbindungen ab und legte dadurch den Grund zur Erforschung ihrer Konstitution. So entdeckte er bei der Untersuchung des Galbanumharzes mit Barth das Resorcin, durch Spaltung des Phloretins die Phloretinsäure und das Phloroglucin. Das Quercitrin spaltete er in Rhamnose und Quercetin, und letzteres durch die Kalischmelze in Phloroglucin und Protokatechusäure. Dieselben Spaltungsprodukte erhielt er in einer mit Pfaundler ausgeführten Untersuchung aus dem Maclurin. Auch den Farbstoff der Cochenille, die Carminsäure, hielt er für ein Glykosid, was sich aber später als Irrtum erwies. — Die Gerbsäuren wurden von ihm und seinen Schülern systematisch studiert. Durch Einwirkung von Cyankalium auf Pikrinsäure erhielt er die Isopurpursäure. — In seinen letzten Lebensjahren hat er gemeinsam mit Habermann umfassende Untersuchungen über die Eiweißkörper ausgeführt. Durch Einwirkung von Brom und Wasser, von Silberoxyd und schließlich von Zinnchlorür erhielten sie eine ganze Reihe von Spaltungsprodukten, besonders Amidosäuren, wobei sie schon feststellen konnten, daß alle Eiweißkörper qualitativ dieselben Substanzen liefern, und daß nur das Mengenverhältnis ein wechselndes ist. Sie schlossen daraus, daß „die Differenzen in den Eigenschaften der verschiedenen Protein-Modifikationen in einem verschiedenen Verhältnisse der dieselben konstituierenden primären Atomgruppen zu suchen seien". Wie wir sehen werden, hat diese Ansicht viel später ihre volle Bestätigung gefunden.

Hlasiwetz wurde mehrmals von z. T. schweren Unfällen betroffen. Im August 1867 stürzte er bei einem Besuche des Salzbergwerkes bei Hall in Tirol in die Tiefe und erlitt neben vielen Kontusionen einen Bruch des Schienbeins. Bald darauf verstauchte er sich durch einen Fall Hand und Finger, wodurch ihm das Klavierspiel unmöglich wurde, für ihn eine überaus schmerzliche Entbehrung. — 1871 beschäftigte ihn eine Arbeit über Kohlen-

oxydkalium, wobei er durch eine furchtbare Explosion dieses gefährlichen Körpers schwer verletzt wurde. Erst nach achtwöchentlicher Unterbrechung konnte er seine Vorlesungen wieder aufnehmen, und der Jubel, mit dem er von seinen Zuhörern begrüßt wurde, zeugte laut von der Liebe und Verehrung, die sie ihm entgegenbrachten.

Weitere Entwicklung der Typentheorie. Die Sättigungs-Kapazität der Radikale. Begründung der Lehre von der Valenz der Grundstoffe. Klärung der Begriffe Atom und Molekel durch Cannizzaro. Feststellung der wahren Atomgewichte.

Wie wir sahen, hatte Williamson die von ihm dargestellte Chlorsulfonsäure auf einen gemischten Typus Wasserstoff-Wasser bezogen. Dieser Gedanke ist im Jahre 1857 von Kekulé weiter entwickelt worden. Schon Gerhardt hatte die Aminosäuren auf den Typus Ammoniak-Wasser bezogen. Kekulé wandte dieses Prinzip auf andere Fälle an, und es ergaben sich für die bis dahin als gepaarte Verbindungen aufgefaßten Körper Formeln wie:

$\begin{matrix} H \\ \left\{\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right. \\ H \end{matrix} \Big\} O$	$\left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ SO_2 \end{matrix}\right\} \quad \left.\begin{matrix} SO_2 \\ H \end{matrix}\right\} O$	$\left.\begin{matrix} H \\ H \\ H \end{matrix}\right\} N \quad \left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} O$	$\left.\begin{matrix} H \\ C_2H_5 \\ C_2O_2 \end{matrix}\right\} N \quad \left.\begin{matrix} C_2O_2 \\ H \end{matrix}\right\} O$
Typus Wasserstoff-Wasser	Benzolsulfosäure	Typus Ammoniak-Wasser	Äthyloxaminsäure

Kekulé hob noch besonders hervor, daß die Vereinigung mehrerer Typen zu mehrfachen oder gemischten Typen nur durch den Eintritt mehratomiger Radikale bewirkt werden kann. In den beiden obigen Beispielen werden die gemischten Typen Wasserstoff-Wasser und Ammoniak-Wasser durch die zweiatomigen Radikale der Schwefelsäure SO_2'' und der Oxalsäure C_2O_2'' verkettet. Daß den Radikalen eine verschiedene Sättigungskapazität zukommt, dafür hatte man ja bereits mehrfache Beispiele. Schon die Lehre von den mehrbasischen Säuren führte zu dieser Folgerung. Das Glycerin als dreiwertiger Alkohol enthielt das dreiwertige Radikal

C_3H_5''', das G l y k o l das zweiwertige C_2H_4''. Zu den mehrwertigen Alkoholen kamen bald die m e h r w e r t i g e n B a s e n, welche C l o ë z 1853 durch Einwirkung von Ammoniak auf Äthylenbromid erhalten hatte und die H o f m a n n von dem verdoppelten Ammoniaktypus ableitete:

$$\left.\begin{matrix}H_2\\H_2\\H_2\end{matrix}\right\}N_2 \qquad \left.\begin{matrix}C_2H_4\\H_2\\H_2\end{matrix}\right\}N_2 \qquad \left.\begin{matrix}C_2H_4\\C_2H_4\\H_2\end{matrix}\right\}N_2 \qquad \left.\begin{matrix}C_2H_4\\C_2H_4\\C_2H_4\end{matrix}\right\}N_2$$

K e k u l é wies dann darauf hin, daß der einfachste Kohlenwasserstoff, das S u m p f g a s (Methan), sich weder wie ein Radikal, noch wie die Verbindung eines Radikals verhält. In der Tat ist seine typische Auffassung als Methylwasserstoff $\left.\begin{matrix}CH_3\\H\end{matrix}\right\}$ rein schematisch und trägt seinem chemischen Verhalten in keiner Weise Rechnung. Denn danach nähme eins der vier Wasserstoffatome, das „typische", eine ganz andere Stellung in der Molekel ein als die drei „intraradikalen" Wasserstoffatome, was in dem tatsächlichen Verhalten des Methans keinerlei Begründung findet. Wenn aber ein Kohlenstoffatom, statt mit 4 Wasserstoffatomen, mit 3 Atomen Wasserstoff und 1 Atom Chlor verbunden ist, so verhält sich die Verbindung CH_3Cl wie das Chlorid des einatomigen Radikals Methyl, CH_3'; ebenso erscheint das C h l o r o f o r m $CHCl_3$ bei gewissen Reaktionen, z. B. bei seiner Umsetzung mit Natriumäthylat zu dem dreibasischen Orthoameisensäureester, als Chlorid des dreiatomigen Radikals CH''' usw.

Diese Überlegungen veranlaßten K e k u l é zur Aufstellung eines vierten T y p u s G r u b e n g a s, von dem er solche Verbindungen wie C h l o r m e t h y l, C h l o r o f o r m, C h l o r p i k r i n etc. ableitete:

$$\left.\begin{matrix}H\\H\\H\\H\end{matrix}\right\}C \qquad \left.\begin{matrix}H\\H\\H\\Cl\end{matrix}\right\}C \qquad \left.\begin{matrix}H\\Cl\\Cl\\Cl\end{matrix}\right\}C \qquad \left.\begin{matrix}NO_2\\Cl\\Cl\\Cl\end{matrix}\right\}C$$

Der Fortschritt gegen die Formulierung des Grubengases als Methylwasserstoff ist einleuchtend. Von einem solchen sollten sich zwei isomere Chlormethyle

$$\left.\begin{matrix} CH_3 \\ Cl \end{matrix}\right\} \text{ und } \left.\begin{matrix} CH_2Cl \\ H \end{matrix}\right\}$$

ableiten, und eine Zeit lang war man in der Tat im Zweifel, ob die auf verschiedene Weise entstehenden Gase CH_3Cl verschieden oder identisch seien. Bei der großen theoretischen Bedeutung dieser Frage untersuchte daher Baeyer 1857 das Methylchlorid aus Holzgeist und das aus der Kakodylsäure abgeschiedene Gas derselben Zusammensetzung auf ihre Absorptionskoeffizienten. Er fand sie vollkommen gleich, und stellte ferner fest, daß die Gase beider Herkunft mit Wasser dasselbe Hydrat bilden. Die Existenz verschiedener Chlormethyle konnte also nicht nachgewiesen werden, und wurde es auch später nicht.[44])

Man erkennt nun sofort, daß Kekulés Typus Grubengas nichts anderes bedeutete als die Vierwertigkeit des Kohlenstoffs, und daß die Gerhardt-Laurentschen Typen den Wasserstoff und die Halogene als einwertig, Sauerstoff und Schwefel als zweiwertig, Stickstoff und Phosphor als dreiwertige Elemente in sich schlossen. Das hat dann Kekulé als die „Idee der Typen“ bezeichnet, d. h. als denjenigen Gedanken, welcher unbewußt den Typen zugrunde lag.

Der Gedanke der Sättigungskapazität der elementaren Atome ist aber schon vor Kekulé im Jahre 1853 von Frankland ausgesprochen worden. Er knüpfte dabei an die von ihm entdeckten metallorganischen Verbindungen an, wobei er zu dem Schlusse kam, daß den elementaren Atomen eine zwar wechselnde, aber innerhalb gewisser Grenzen bestimmte Sättigungskapazität zukommt; so dem Arsen und Antimon die Fähigkeit, je 3 oder 5 elementare Atome zu binden. Die Ausführungen Kekulés, der die Sättigungskapazität der organischen Radikale auf die Vierwertigkeit des Kohlenstoffs selbst zurückführte, haben aber begreiflicher Weise auf die Chemiker einen viel tieferen Eindruck gemacht.

Einen andern Weg ging Hermann Kolbe. In einer 1859 erschienenen Abhandlung führte er alle organischen Verbindungen auf die Kohlensäure als Muttersubstanz zurück, die ja auch den Pflanzen zum Aufbau der organischen Stoffe diene. Er benutzte

[44]) Baeyer fand freilich für das durch Einwirkung von Chlor auf Grubengas entstehende Chlormethyl abweichende Werte; es ist aber wohl kaum zu bezweifeln, daß dieses Produkt keine einheitliche Verbindung war.

noch die Äquivalentgewichte und formulierte daher das Kohlensäureanhydrid C_2O_4, unterschied darin aber 2 intra- und 2 extraradikale Sauerstoffatome: $(C_2O_2)O_2$; die hypothetische Kohlensäure schrieb er $2\,HO\,(C_2O_2)O_2$. Wird in der Kohlensäure ein Sauerstoffatom durch Wasserstoff ersetzt, so entsteht Ameisensäure. Tritt für ein Sauerstoffatom Methyl, C_2H_3 ein, so resultiert die Essigsäure; durch weitere Substitution entsteht dann Aldehyd, Äthylalkohol und schließlich „Äthylwasserstoff“:

$2\,HO\,(C_2O_2)O_2$	$HO\,(C_2O_2)O\,.\,H$	$HO\,(C_2H_3)\,(C_2O_2)O$
Kohlensäure	Ameisensäure	Essigsäure
$\left.\begin{matrix}C_2H_3\\H\end{matrix}\right\}C_2O_2$	$HO\,.\left.\begin{matrix}C_2H_3\\H_2\end{matrix}\right\}C_2O$	$\left.\begin{matrix}C_2H_3\\H_2\end{matrix}\right\}C_2H$
Aldehyd	Äthylalkohol	Äthylwasserstoff

Dabei ist zu bemerken, daß die Zahl der in den Formeln angenommenen „Wasseratome“ HO die Basizität oder Atomigkeit der betreffenden Verbindungen Kohlensäure, Ameisensäure, Essigsäure, Ätyhlalkohol bestimmen sollte. — Der weitere Verfolg dieser Gedanken führte Kolbe zur Vorhersage der Existenz sekundärer und tertiärer Alkohole, auch das chemische Verhalten dieser Verbindungen, besonders bei der Oxydation, hat er ganz richtig vorher gesagt. Seine Vermutungen haben sich sehr bald glänzend bestätigt: 1862 stellte Friedel den sekundären Propylalkohol dar und 1863 Butlerow den tertiären Butylalkohol.

Daß in der Essigsäure in der Tat Methyl enthalten ist, schloß Kolbe aus der Umwandlung des essigsauren Ammoniaks in Methylcyanid (Acetonitril) und der Rückbildung der Essigsäure aus diesem durch Verseifung; und ferner aus dem von ihm selbst schon 1849 nachgewiesenen Zerfall der Essigsäure durch den galvanischen Strom in Kohlensäure und Methyl. — Dann aber führte in demselben Jahre 1859, in dem Kolbe seine eben besprochenen Anschauungen entwickelte, Wanklyn die Synthese der Essigsäure aus Natriummethyl und Kohlensäure aus, wodurch Kolbes Ansicht über ihre Konstitution eine ausgezeichnete Bestätigung erhielt.

Man wird diesen Ausführungen Kolbes die Anerkennung großen Scharfsinnes nicht versagen. Aber seine Systematik erscheint doch als künstlich, und die Beziehung der organischen Ver-

bindungen auf die Kohlensäure ist nicht zu allgemeinerer Anerkennung gelangt. So ist es auch nicht in das Bewußtsein der Chemiker getreten, daß in Kolbes Formeln unausgesprochen die Vierwertigkeit des Kohlenstoffes enthalten war, obwohl er im Jahre 1857 selbst darauf hingewiesen hatte. Aber nicht Kolbe wurde der Bannerträger der theoretischen Chemie für die folgende Generation, sondern Kekulé.

Wir sahen wie die typische Betrachtung der chemischen Verbindungen einschließlich der ihr von Kekulé gegebenen Erweiterung der Entwickelung des Valenzbegriffes vorgearbeitet hat. Zu seiner vollkommenen Ausbildung fehlte aber noch Klarheit über die wahren Atomgewichte aller damals bekannten Elemente. Bis zu einem gewissen Grade waren diese schon von Gerhardt und Laurent richtig angenommen worden. Sie unterschieden Atom- und Molekulargewichte und bezogen beide auf das Atomgewicht des Wasserstoffs als Einheit. Daraus ergab sich die Folgerung, alle Molekulargewichte auf zwei Volume Wasserstoff zu beziehen.

Konsequenter als Gerhardt und Laurent hat Stanislao Cannizzaro diesen Gedanken in einer denkwürdigen, 1858 erschienenen, Abhandlung „Sunto di un corso di filosofia chimica" entwickelt. Wie Gerhardt und Laurent ging auch er von der Avogadro-Ampèreschen Hypothese der gleichen Molekelzahlen im gleichen Volumen gas- und dampfförmiger Körper aus. Da das Atomgewicht als die kleinste Menge eines Elementes definiert wurde, welche in der Molekel einer chemischen Verbindung enthalten ist, so lief nun die Aufgabe der Atomgewichtsbestimmung darauf hinaus, von einer möglichst großen Anzahl von Verbindungen eines Elementes die chemische Zusammensetzung und das Molekulargewicht zu bestimmen. Da dieses aus der Gas- oder Dampfdichte geschlossen wurde, so war die Bestimmung des Atomgewichtes um so sicherer, je mehr flüchtige Verbindungen des betreffenden Elementes bekannt waren, deren Gas- oder Dampfdichte ermittelt werden konnte. Für die Metalle, welche meist nur wenige flüchtige Verbindungen bilden, benutzte Cannizzaro zur Bestimmung des Atomgewichtes hauptsächlich das Dulong-Petitsche Gesetz der Atomwärmen. So bestätigte er für Sauerstoff und Kohlenstoff die Atomgewichte $O = 16$ und $C = 12$ gegenüber den bis dahin noch meist benutzten Äquivalentgewichten 8 und 6. Unter den Metallen erhielten Silber und die Alkalimetalle die ihnen damals

meist schon beigelegten Atomgewichte Ag = 108, K = 39, Na = 23, aber für eine Anzahl Metalle mußten die Atomgewichte verdoppelt werden: Hg = 200, Zn = 66, Cu = 63, Pb = 207, Ba = 137, Ca = 40, Sn = 117,6, Pt = 197 usw. Diese Zahlen stimmen annähernd mit den heute allgemein angenommenen.

Wie leicht ersichtlich war nun für die Bestimmung der Atomgewichte die Ermittelung der Gas- oder Dampfdichten der freien Elemente, die man eine Zeit lang geradezu mit den Atomgewichten identifiziert hatte, gar nicht mehr nötig. Vom Kohlenstoff konnte wegen seiner Schwerflüchtigkeit bis heute die Dampfdichte und daher das Molekulargewicht nicht ermitteit werden. Dennoch gibt es kaum ein Element, dessen Atomgewicht mit größerer Sicherheit bestimmt ist, weil die Zahl seiner flüchtigen Verbindungen so außerordentlich groß ist.

Die Dampfdichte der Elemente hat daher für die Chemie nur noch die Bedeutung, daß sie erlaubt, die Zahl der Atome, welche in der Molekel eines freien Elementes enthalten ist, zu bestimmen. Werden die Dampfdichten nicht, wie es früher geschah, auf die Luft bezogen, sondern ebenso wie die Atomgewichte auf die Wasserstoffeinheit, so ist das Molekulargewicht das doppelte der Gasdichte, und es ergibt sich für die Atomgewichte der „permanenten Gase" Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff, sowie die Halogene, daß ihre Molekeln im Gas- oder Dampfzustande aus je zwei Atomen bestehen, also die Molekularformeln H_2, O_2, N_2, Cl_2, Br_2, J_2. Die Dampfdichte des Quecksilbers dagegen führte zu dem Schluß, daß seine Molekeln im Dampfzustande einatomig sind, entsprechend der Formel Hg, was später Kundt und Warburg durch Bestimmung der spezifischen Wärmen des Quecksilberdampfes bei konstantem Druck und konstantem Volumen bestätigten. Weitere Untersuchungen ergaben dasselbe Verhältnis für die Dämpfe des Zinks und Kadmiums, und nach neueren Bestimmungen scheinen die Molekeln aller Metalle aus einzelnen Atomen zu bestehen. Phosphor und Arsen aber ergaben Dampfdichten, welche zu dem Schlusse führten, daß ihre Molekeln im Dampfzustand aus je vier Atomen bestehen. Nach späteren Untersuchungen von V. Meyer und H. Biltz und von A. Stock zerfallen aber die vieratomigen Molekeln des Phosphors und Arsens bei höherer Temperatur in zweiatomige Molekeln. — Die Dampfdichte des Schwefels war von Dumas und Mitscherlich drei-

mal so groß gefunden worden als sein Atomgewicht, woraus für den Schwefel zunächst die sechsatomige Molekularformel S_6 gefolgert wurde; es zeigte sich aber später, daß die Dampfdichte bei Steigerung der Temperatur immer kleiner wird und bei etwa 1000° den normalen Wert annimmt, so daß die Gasmolekeln dann auch der zweiatomigen Formel S_2 entsprechen. — Nach neueren Untersuchungen von H. Biltz besteht aber der Schwefeldampf zunächst aus S_8- und S_2-Molekeln, während S_6-Molekeln nicht existieren.

Die von Cannizzaro abgeänderten Atomgewichte wurden auch nicht gleich von allen Chemikern angenommen, und zu Ende der fünfziger Jahre herrschte hinsichtlich der Formulierung der chemischen Verbindungen eine heillose Verwirrung. Um wenigstens über die Hauptpunkte der Streitfragen eine Einigung zu erzielen, traten 1860 etwa 140 hervorragende Chemiker aller Länder in Karlsruhe zusammen, „eine glänzende Versammlung von Chemikern, wie sie seitdem niemals irgendwo in der Welt getagt hat." Besonders Cannizzaro, Kekulé, Odling, Strecker und Wurtz traten eifrig für die Einheitlichkeit der Atomgewichte und die unitarische Formulierung ein. Einige Jahre darauf hat dann Lothar Meyer durch seine 1864 erschienene Schrift „Moderne Theorien der Chemie" der allgemeinen Annahme dieser Grundsätze einen wesentlichen Dienst geleistet. Sie bilden heute die Fundamente der theoretischen Chemie.

Der Isomorphismus, dem Berzelius eine so wesentliche Bedeutung für die Feststellung der Atomgewichte beigelegt hatte, wurde in der Folge für diesen Zweck auch noch berücksichtigt, aber doch nicht in erster Linie. Der Grund war wohl hauptsächlich der sonst so wichtige Isomorphismus der Ammoniak- und der Kalisalze, welcher ein Hauptargument für die Aufstellung der Ammoniumtheorie abgegeben hatte. Da aber hier das Kaliumatom durch nicht weniger als fünf elementare Atome ersetzt ist, so war damit die Annahme durchbrochen, nach welcher die isomorphe Vertretung Atom für Atom erfolgt, und dadurch der Isomorphismus als Grundlage der Atomgewichtsbestimmung unsicher geworden.

So war man schließlich über die relativen Atomgewichte der meisten Elemente im wesentlichen zur Klarheit gekommen. Über die absoluten Dimensionen der elementaren Atome wußte man nichts, als daß sie über alle Vorstellung klein sein müssen. Diese

hat 1865 der wiener Physiker Loschmidt auf Grund thermodynamischer Überlegungen zum Gegenstand einer Berechnung gemacht. Das Ergebnis war, daß in einem Kubikzentimeter irgend eines Gases bei 0° und 760 mm 27,6 Trillionen = $27{,}6 \cdot 10^{18}$ Molekeln enthalten sind. Aus dieser Loschmidtschen Zahl hat man dann weiter die Masse eines Wasserstoffatoms zu $1{,}62 \cdot 10^{-24}$ Gramm berechnet.

Hermann Kolbe, geboren den 27. September 1818 zu Elliehausen bei Göttingen, studierte in Göttingen bei Wöhler, wurde 1842 Bunsens Assistent in Marburg, 1845 Assistent Playfairs in London, kehrte 1847 nach Marburg zurück, um eine mit Frankland begonnene Arbeit fortzusetzen und kam bald darauf nach Braunschweig, um das daselbst erscheinende Handwörterbuch der Chemie zu redigieren, 1851 wurde er, als Nachfolger Bunsens, ordentlicher Professor der Chemie in Marburg. 1865 in Leipzig, wo er am 25. November 1884 gestorben ist.

Kolbe hat umfassende und bahnbrechende Arbeiten auf dem Gebiete der organischen Chemie ausgeführt, welche z. T. schon besprochen wurden. Hinzugefügt seien: die erste Synthese der Essigsäure; Kolbe erhielt 1843 aus Schwefelkohlenstoff Trichloressigsäure, welche schon im vorhergehenden Jahre Melsens in Essigsäure übergeführt hatte. Ferner die Umsetzung der Alkohole mittels ihrer Cyanverbindungen zu den um ein Kohlenstoffatom reicheren Säuren; die Synthese der Salicylsäure und die Erkenntnis ihrer antiseptischen Eigenschaften.

Kolbe war ein scharfsinniger und origineller Denker. Wie die neueren Ansichten z. T. auf seinen Arbeiten fußten, haben wir bereits gesehen. Trotzdem war er ein Gegner der Typentheorie und später der Strukturlehre, die er, ebenso wie die Stereochemie mit leidenschaftlicher Heftigkeit bekämpft hat.

Kolbe verfaßte ein ausführliches Lehrbuch der organischen Chemie, das von E. v. Meyer und A. Weddige zum Abschluß gebracht wurde; ferner ein kurzes Lehrbuch der anorganischen und ein gleiches der organischen Chemie, denen seine, mit den herrschenden Anschauungen im Widerspruch stehenden theoretischen Ansichten zugrunde gelegt waren. Bemerkenswert ist, daß er für die wechselnde Valenz der Elemente eintrat, zu einer Zeit, als die meisten Chemiker die Valenz noch für eine unveränderliche Eigen-

schaft der Atome hielten. — 1870 übernahm er die Herausgabe des Journals für praktische Chemie, in dem er nicht selten sein kritisches Streitroß tummelte.

Edward Frankland, geboren den 18. Januar 1825 in Churchtown bei Lancaster, studierte in London, darauf in Marburg bei Bunsen und bei Liebig in Gießen. 1851 wurde er Professor am Owens College in Manchester, 1857 am St. Bartholomäus-Hospital in London. 1863 übernahm er als Faradays Nachfolger die Professur der Chemie an der Royal Institution of Great Britain, und 1865 an Stelle Hofmanns diejenige am Royal College of Chemistry. 1868 wurde er zum Mitgliede der Königl. Kommission zur Erforschung der Verunreinigung der englischen Flüsse ernannt. 1885 legte er die Professur nieder und hat als erste englische Autorität in Fragen der Wasserreinigung und Wasserversorgung, sowie als Friedensrichter bis zu seinem Tode am 9. August 1899 dem öffentlichen Wohle gedient.

Die ersten wissenschaftlichen Arbeiten führte Frankland gemeinsam mit Kolbe aus: es ist die schon erwähnte Überführung der Alkohole über die Nitrile in die um ein Kohlenstoffatom reicheren Säuren, veröffentlicht 1847 und 1848. Sie haben diese Aufgabe besonders auch für die komplexeren Säuren glänzend gelöst. — Weiter ließen sie Äthylcyanid auf geschmolzenes Kalium einwirken, sie erhielten aber nicht das erwartete freie Radikal Äthyl, sondern Dimethyl, $CH_3 . CH_3$ (Äthan). Denselben Körper hat dann, wie wir schon sahen, 1849 Kolbe durch Elektrolyse der Essigsäure erhalten. — Im Jahre 1847 trennten sie sich, da Kolbe nach Braunschweig übersiedelte, Frankland aber noch in Marburg blieb. Dieser setzte nun seine Versuche zur Isolierung der Alkoholradikale fort und ließ zu diesem Zwecke Zink auf die Alkyljodide einwirken, wodurch er die Zinkalkyle entdeckte, deren merkwürdige Eigenschaften das größte Aufsehen erregten. Mit ihrer Hilfe stellte er noch andere metallorganische Verbindungen her, und erhielt schließlich durch Einwirkung von Wasser auch die, von ihm und Kolbe schon früher dargestellten freien Alkoholradikale. Diese hatten freilich nicht die erwarteten ungesättigten Eigenschaften; sie erwiesen sich später als identisch mit den Homologen des Methans, und erst in neuester Zeit hat Gomberg im Triphenylmethyl, $(C_6H_5)_3C$ ein freies Alkoholradikal im Sinne Franklands dargestellt. Wie Frankland durch seine

metallorganischen Verbindungen dazu gelangte, für die in ihnen enthaltenen Metalle eine verschiedene Sättigungskapazität anzunehmen, sahen wir bereits. So erscheint das Zink im Zinkäthyl $Zn(C_2H_5)_2$ zweiwertig, das Zinn im Stanniäthyl $Sn(C_2H_5)_4$ vierwertig.

Frankland hatte auch vielseitige Beziehungen zur Technik. Diese veranlaßten ihn u. a. zu Untersuchungen über die Herstellung von Heiz- und Leuchtgas, und führten ihn 1854 zur Beschreibung eines Regenerativbrenners, durch welchen die Lichtstärke der Argandbrenner um 67 pCt. gesteigert wurde. Seine Arbeiten über Wasserversorgung und Wasserreinigung wurden schon erwähnt. — Eine Reihe theoretisch-chemischer Arbeiten führte er noch gemeinsam mit Baldwin Francis Duppa aus. Sie knüpften an die Untersuchungen über die metallorganischen Verbindungen an und ergaben gleich das Quecksilberäthyl $Hg(C_2H_5)_2$ und das Bortriäthyl $B(C_2H_5)_3$. Durch Einwirkung von Zinkalkyl auf die Ester der Kohlensäure und Oxalsäure erhielten sie dann die Ester komplizierterer Säuren, wie der „Diäthyloxalsäure" (Diäthylglykolsäure) $C(C_2H_5)_2.OH.COOH$ und haben durch deren Umsetzungen eine ganze Reihe weiterer Verbindungen dargestellt. — Im Jahre 1865 begann eine Reihe von Veröffentlichungen Franklands und Duppas über die Einwirkung von Natrium und Jodalkylen auf Essigester, welche sie, unabhängig von Geuther und fast gleichzeitig mit diesem zur Synthese des Acetessigesters und einer ganzen Reihe von Umsetzungs-Produkten desselben führte. — Duppa, der sehr schwacher Gesundheit war, starb 1873, wodurch Frankland seinen treuen Mitarbeiter verlor.

Frankland war aber auch sonst noch sehr vielseitig tätig. 1859 bestieg er gemeinsam mit seinem Freunde Tyndall den Montblanc und stellte auf seinem Gipfel Versuche über den Einfluß des verminderten Luftdrucks auf die Energie der Verbrennung an, welche, in Übereinstimmung mit früheren Angaben Davys, zu einem negativen Ergebnis führten. Spätere Versuche im Laboratorium zeigten dagegen, daß die Leuchtkraft der Flammen durch starke Druckerhöhung beträchtlich gesteigert wird. So verbrannte Wasserstoff in Luft von 10 Atmosphären mit hellem Glanze, wobei sein Linienspektrum in ein vom Rot bis Violett kontinuierliches Spektrum verwandelt wurde. Hieran schlossen sich noch andere

spektroskopische Untersuchungen. — Frankland hat auch eine Reihe klimatologischer Untersuchungen ausgeführt, besonders über die Strahlungserscheinungen im Hochgebirge. Und dann machte er zahlreiche Bestimmungen von Verbrennungswärmen organischer Verbindungen, wodurch er wesentliche Beiträge zur Lehre vom Stoff- und Kraftwechsel des Organismus geliefert hat.

August Kekulé v. Stradonitz wurde am 7. September 1829 in Darmstadt geboren, studierte anfangs Architektur, wurde aber durch Liebigs Einfluß der Chemie gewonnen. Eine Zeitlang studierte er in Paris, wo er Freundschaft mit Gerhardt schloß; darauf folgte ein anderthalbjähriger Aufenthalt in Schloß Reichenau bei Chur, als Privatassistent Adolf v. Plantas. Dann ging er, wieder als Assistent, zu Stenhouse nach London und trat hier in nahe Beziehung zu Williamson, Odling, Hugo Müller u. a. 1856 habilitierte er sich in Heidelberg, 1858 wurde er Professor der Chemie in Gent. Von 1865 bis zu seinem Tode am 13. Juli 1896 war er Vertreter der Chemie an der Universität Bonn und Leiter des nach Hofmanns Plänen erbauten Laboratoriums.

Kekulé trat als Forscher zu einer Zeit hervor, als in der Chemie die Typentheorie herrschte. Wir sahen schon, wie er sie vertiefte und erweiterte, und wie aus ihr hauptsächlich durch ihn die Valenzlehre entwickelt wurde. Er sprach zuerst klar und deutlich die Vierwertigkeit des Kohlenstoffs aus und zeigte, wie die Sättigungskapazität der Radikale aus derjenigen der sie zusammensetzenden Elemente abzuleiten ist. Hierfür bedurfte es aber noch eines weiteren Schrittes: Kekulé tat ihn durch Aufstellung des Gesetzes der Atomverkettung. Er schrieb den elementaren Atomen die unter der Herrschaft der elektrochemischen Theorie für unmöglich gehaltene Fähigkeit zu, sich mit sich selbst zu verbinden, und legte damit das Fundament für die moderne Strukturlehre. — Die Valenz aber hielt er für eine unveränderliche Eigenschaft der Elemente, und er hat an dieser Ansicht wohl bis zuletzt festgehalten. — Im Jahre 1865 trat er mit seiner Theorie des Benzols hervor, nach welcher dieser Kohlenwasserstoff die Muttersubstanz der „aromatischen Verbindungen" ist und einen aus sechs Kohlenstoffatomen bestehenden Atomring enthält. Diese Theorie ist, ebenso wie die Valenz-

lehre von unermeßlichem Einfluß auf die Entwickelung der organischen Chemie geworden. Sie gab für eine besondere Art von Isomerie die Erklärung — die Stellungsisomerie —, welche durch tausendfältige Erfahrung bestätigt wurde. 1890 wurde von der deutschen chemischen Gesellschaft in Berlin das 25jährige Jubiläum der Benzoltheorie festlich begangen. — Diese Theorie hat aber auch die Technik in ungeahnter Weise befruchtet: sie hat die junge Industrie der Teerfarbstoffe aus den Banden roher Empirie befreit und dient dem Farbenchemiker täglich als sichere Führerin. Kekulé selbst hat freilich nie einen Farbstoff dargestellt, aber ohne seine Benzoltheorie wäre die beispiellose Entwickelung der Farbenindustrie nicht möglich gewesen. A. W. Hofmann sagt davon: „Liebig ist niemals hinter einem Pfluge hergegangen, und doch hat er die Landwirtschaft mehr als Generationen von Ackerbauern gefördert. Ähnliches läßt sich von Kekulé sagen."

Kekulé war ein geistsprühender und begeisternder Lehrer. Ein unvergängliches Denkmal hat er sich durch sein Lehrbuch der organischen Chemie gesetzt. Es ist zwar unvollendet geblieben, aber auch als Torso bildet es einen Markstein in der Geschichte der Chemie.

Stanislao Cannizzaro, geboren den 13. Juli 1826 zu Palermo, studierte an den Universitäten Palermo und Pisa, an deren letzteren er 1845—46 Preparatore extraordinario war. 1848 beteiligte er sich an der sizilianischen Revolution und flüchtete 1849 nach Frankreich. 1851 wurde er Professor der Physik und Chemie am Collegio nazionale in Alessandria, 1855 Professor der Chemie in Genua, 1861 in Palermo, 1871 in Rom, wo er am 10. Mai 1910 gestorben ist.

Cannizzaros Verdienst um die Bestimmung der Atomgewichte wurde bereits gewürdigt. Von seinen experimentellen Arbeiten ist wohl am bekanntesten die Auffindung der Reaktion, welche noch heute nach ihm benannt wird: Überführung eines aromatischen Aldehyds in den Alkohol und die Carbonsäure von gleichem Kohlenstoffgehalte durch Einwirkung von Alkali; ferner stellte er umfassende Untersuchungen an über Konstitution und Derivate des Santonins usw.

Von wichtigen Experimentalarbeiten aus den fünfziger Jahren seien noch angeführt: die Entdeckung des Allylalkohols, des ersten ungesättigten Alkohols durch Cahours und Hofmann. Sie erhielten ihn mittels des kurz vorher von Berthelot und de Luca aus Glycerin gewonnenen Allyljodid. — 1853 isolierte Wurtz aus dem Fuselöl den primären i-Butylalkohol. — Durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Aldehyd erhielten Wurtz und Geuther das Äthylidenchlorid, dessen Isomerie mit dem „Öl der holländischen Chemiker" damals schwer verständlich war. — 1856 fanden Limpricht und gleichzeitig Piria die Darstellung der Aldehyde durch Destillation der Calciumsalze einbasischer Fettsäuren mit ameisensaurem Calcium, welche der Bildung der Ketone aus den fettsauren Salzen nachgebildet war.

In den Jahren 1852—55 führte Heintz ausgezeichnete Untersuchungen über die Fette aus. Ihm gelang zuerst eine systematische Trennung der höheren Fettsäuren durch fraktionierte Fällung ihrer Magnesiumsalze, wodurch erst eine genauere Kenntnis der einzelnen Fette möglich wurde.

1859 entdeckte Wurtz das Äthylenoxyd als ersten Vertreter dieser Klasse von Verbindungen. — Mehrfache Untersuchungen der Glykolsäure durch verschiedene Chemiker führten zu eingehenderer Kenntnis der Oxysäuren. — 1856 untersuchte Debus die Oxydation des Äthylalkohols, des Glykols u. a., was ihn zur Entdeckung des Glyoxals, des ersten zweiwertigen Aldehydes, und der Glyoxylsäure der ersten Aldehydsäure führte.

In diese Zeit fallen auch die klassischen Untersuchungen Pasteurs über die isomeren Weinsäuren, welche später zu besprechen sind. Hier sei nur erwähnt, daß er 1850 die Traubensäure in Rechts- und Linksweinsäure gespalten hat, und 1853 eine inaktive, von der Traubensäure verschiedene Weinsäure, die Mesoweinsäure, darstellte.

Den schon 1833 von Zeise entdeckten Merkaptanen, welche durch Liebig als schwefelhaltige Analogen der Alkohole gekennzeichnet wurden, schloß sich 1854 die von Kekulé dargestellte Thiacetsäure, $CH_3.CO.SH$ an, als erster Vertreter einer organischen Säure, in welcher der „typische Sauerstoff" durch Schwefel ersetzt ist.

1853 entdeckte Cannizzaro durch die bereits besprochene Reaktion den Benzylalkohol, den „Typus einer neuen Klasse

von Alkoholen", welchen er dann auch aus dem Tolnol über das Benzylchlorid darstellte. Letzteres nannte man damals Chlortoluol.

Auch die Entdeckung der künstlichen Farbstoffe fällt in diese Zeit: 1856 erhielt W. H. Perkin, der damals Assistent Hofmanns in London war, durch Oxydation des Allylanilins das Mauveïn, dem bald die Entdeckung des Fuchsins folgte; und 1858 stellte Peter Griess die Diazoverbindungen dar, deren ungeheure Wichtigkeit für die wissenschaftliche Chemie und die Industrie der Farbstoffe, ebenso wie diese selbst, später zu würdigen ist.

Schließlich ist noch die Entdeckung der Pyridinbasen zu erwähnen, welche Anderson aus dem Steinkohlen- und dem Knochenteeröl (Dippels Öl) isolierte.

Ehe wir die Periode der Typentheorie verlassen, müssen noch einige Untersuchungen erwähnt werden, welche zur Kenntnis eines Zusammenhanges zwischen physikalischen Eigenschaften organischer Verbindungen und ihrer Zusammensetzung geführt haben.

Im Jahre 1842 machte Hermann Kopp darauf aufmerksam, daß der Siedepunkt einer Äthylverbindung um 18° höher liegt als der der entsprechenden Methylverbindung, und der Siedepunkt eines „Säurehydrates" um 45° höher als der ihres Äthylesters und 63° höher als der des Methylesters. In demselben Jahre sprach es Schiel allgemein aus, daß in einer homologen Reihe der Zunahme um die Gruppe CH_2 eine Erhöhung des Siedepunktes von etwa 18° entspricht. Diese Regelmäßigkeit gilt nur näherungsweise. Auch machte man später die Erfahrung, daß der Siedepunkt durch den atomistischen Aufbau der Molekel beeinflußt wird, insofern von isomeren Verbindungen diejenigen mit verzweigter Kohlenstoffkette bei niederer Temperatur sieden als die normalen.[45])

Noch wichtiger ist eine, von Hermann Kopp ungefähr um dieselbe Zeit begonnene sehr ausgedehnte Untersuchung über Beziehungen zwischen chemischer Zusammensetzung und spezifischem Gewicht organischer Verbindungen. Die direkte Vergleichung dieser Eigenschaft ließ noch keine Gesetzmäßigkeit erkennen, wohl aber ge-

[45]) Auf eine Verschiedenheit der Siedepunkte bei isomeren Verbindungen hat schon 1844 H. Schröder hingewiesen.

lang es solche aufzufinden, durch Vergleichung der spezifischen Volume oder Molekularvolume, d. i. der Quotient aus dem Molekulargewicht und der Dichte m/d. Diesen ermittelte Kopp für flüssige Verbindungen bei ihrem Siedepunkt, indem er annahm, daß bei dieser Temperatur die Dichten vergleichbar sind. Er kam zu dem Schluß, daß den Atomen der einzelnen Elemente in ihren Verbindungen ein bestimmtes spezifisches Volum oder Atomvolum zukommt, so daß das spezifische Volum der Molekel gleich der Summe der spezifischen Volume der in ihr enthaltenen Atome ist; danach wäre das Molekularvolumen nach heutiger Ausdrucksweise eine additive Eigenschaft der chemischen Verbindungen. Kopp fand, daß der Zunahme der Molekel um die Gruppe CH_2 eine Vergrößerung des Molekularvolums um 22 entspricht, und ferner daß beim Ersatz eines Kohlenstoffatoms durch zwei Wasserstoffatome das Molekularvolum unverändert bleibt. Er schloß hieraus, daß das Atomvolum des Kohlenstoffs 11 sei, das des Wasserstoffs 5,5. — Nun zeigte sich aber weiter, daß ein und dasselbe Element in seinen Verbindungen je nach der Stellung, die es einnimmt, verschiedene spezifische Volume besitzen kann. So fand Kopp für „typischen Sauerstoff" — d. i. im heutigen Sinne Sauerstoff, der nur mit je einer Affinität an ein Kohlenstoffatom gebunden ist — das Atomvolum 7,8; für „intraradikalen Sauerstoff" — d. i. Sauerstoff, der mit beiden Affinitäten an dasselbe Kohlenstoffatom gebunden ist — 12,2. Ebenso fand er für Stickstoff, an Kohlenstoff und Wasserstoff gebunden (Amine usw.) 2,3; an Sauerstoff und Kohlenstoff gebunden (Nitrokörper usw.) 8,6; nur an Kohlenstoff gebunden (Cyanverbindungen usw.) 17,0 usw. — Danach ist also das Molekularvolum sauerstoff-, stickstoffhaltiger Verbindungen und dergl. im heutigen Sinne eine konstitutive Eigenschaft, die man benutzen konnte zur Entscheidung von Konstitutionsfragen. — Ähnliches gilt von den Verbindungen des Schwefels u. s. f. — Diese Folgerungen Kopps wurden durch spätere Untersuchungen im allgemeinen bestätigt, es zeigte sich aber immer deutlicher der Einfluß der Konstitution. Schon 1865 berechnete Buff für ungesättigte Verbindungen ein größeres Volumen als die Atomvolume Kopps erwarten ließen, wonach der ungesättigte Kohlenstoff einen größeren Raum einnähme als der gesättigte. Dies wurde von R. Schiff und Lossen bestätigt und die Volumzunahme für die Äthylenbindung berechnet.

Wilhelm Heintz, geboren den 4. November 1817 in Berlin, wurde zuerst Apotheker, wandte sich später aber ganz der Chemie zu und arbeitete längere Zeit im Laboratorium von Heinrich Rose, wurde dann chemischer Assistent an der Charité, wo er hauptsächlich Vorlesungen über Zoochemie und physiologische Chemie gehalten hat. 1851 wurde er Extraordinarius, 1855 Ordinarius der Chemie in Halle. Hier ist er am 2. Dezember 1880 gestorben. Heintz' wichtige Arbeiten über die Fette wurden schon erwähnt. Nachzutragen ist noch, daß er die Ansicht Chevreuls, wonach in den Fetten die zwischen der Palmitin- und der Stearinsäure angenommene Margarinsäure $C_{17}H_{34}O_2$ enthalten sein sollte, als irrig widerlegte, zugleich aber diese Säure synthetisch darstellte. Auch bestätigte er die schon früher vermutete Gesetzmäßigkeit, daß in den festen Bestandteilen der Butter nur die Fettsäuren mit gerader Anzahl der Kohlenstoffatome vorkommen. Im Verlaufe dieser Untersuchungen benutzte er als erster das Konstantbleiben des Schmelzpunktes als Kriterium der Reinheit. — Weiter hat Heintz umfassende Untersuchungen über die Einwirkung von Ammoniak auf Aceton und Chloressigsäure usw. ausgeführt. Seine Arbeiten zeichnen sich durch große Sorgfalt und Gewissenhaftigkeit aus. Persönlich war er ein liebenswürdiger Mensch und ein treuer Freund.

Hermann Kopp, geboren den 30. Oktober 1817 zu Hanau als Sohn eines naturwissenschaftlich hochgebildeten Arztes. Er studierte in Heidelberg und Marburg Physik und Chemie, promovierte 1838 und ging dann nach Gießen zu Liebig, mit dem ihn bald innige Freundschaft verband. 1841 habilitierte er sich daselbst, wurde schon 1843 außerordentlicher, 1852, nach Liebigs Fortgang, neben Will ordentlicher Professor. 1863 folgte er einem Ruf nach Heidelberg, wo er mit Bunsen, Kirchhoff, Helmholtz, Königsberger in engstem freundschaftlichem und wissenschaftlichem Verkehr stand. — Er starb daselbst am 20. Februar 1892.

Kopps Untersuchungen über die Siedepunkte und die Molekularvolume organischer Verbindungen wurden eben besprochen. Erwähnt sei an dieser Stelle noch das Kopp-Neumannsche Gesetz, nach welchem die Molekularwärme einer chemischen Verbindung gleich der Summe der Atomwärmen der ihre Molekel zusammensetzenden elementaren Atome ist.

So kann Kopp als Begründer der Lehre von den Beziehungen zwischen der Zusammensetzung und den physikalischen Eigenschaften der chemischen Verbindungen gelten.

Neben diesen stöchiometrischen Untersuchungen hat Kopp eine umfassende und sehr gründliche historische Arbeit geleistet. Seine vierbändige Geschichte der Chemie erschien 1843 bis 1847 in Braunschweig, ein klassisches Quellenwerk, welches allen späteren Arbeiten auf diesem Gebiete zugrunde liegt. Als Fortsetzung folgte „Die Entwickelung der Chemie in der neueren Zeit" (München 1873) und eine ganze Anzahl kleinerer Arbeiten, hervorgegangen aus Vorarbeiten für eine zweite Auflage seiner Geschichte der Chemie, die er aber leider nicht zum Abschluß brachte.

1849 gründete Liebig gemeinsam mit Kopp den Jahresbericht der Chemie, an dessen Bearbeitung Kopp bis 1862 beteiligt war. 1851 trat er in die Redaktion der Annalen ein, die er während einer langen Reihe von Jahren fast allein geleitet hat.

Die Vierwertigkeit des Kohlenstoffs. Das Gesetz der Atomverkettung. Begründung der Strukturlehre.

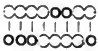
Wie wir bereits sahen, war mit der Aufstellung des Typus Grubengas durch Kekulé unausgesprochenermaßen der Kohlenstoff als vierwertiges Element charakterisiert. Kekulé tat denn auch sehr bald, im Jahre 1858, den Schritt, durch welchen diese Auffassung zu klarem Ausdrucke gelangte. Aber das genügte noch nicht, um die Forderung Kekulés zu erfüllen, daß die Sättigungskapazität der Radikale durch diejenige der sie zusammensetzenden elementaren Atome zu erklären sei. Zwar daß Methyl, CH_3 einwertig ist, folgt ohne weiteres aus der Vierwertigkeit des Kohlenstoffs, nicht aber die Einwertigkeit des ihm homologen Äthyls, C_2H_5. Dieses enthält zwei Kohlenstoffatome, die 8 Affinitätseinheiten aufweisen, wonach der Komplex C_2H_5 nicht ein-, sondern dreiwertig sein sollte. Die Erklärung hierfür fand Kekulé in der Aufstellung eines neuen Gesetzes, nach dem die Kohlenstoffatome, wie überhaupt die Atome mehrwertiger Elemente, die Fähigkeit besitzen, sich nicht nur mit den Atomen anderer, sondern auch mit denen ihrer eigenen Elemente zu verbinden. So können zwei Kohlenstoffatome sich miteinander vereinigen und dadurch je eine ihrer Affinitätseinheiten gegeneinander ausgleichen. Es bleiben dann von ihren 8 Affinitätseinheiten nur noch 6 zur Bindung anderer Atome übrig, und dem Äthan kommt die aufgelöste Formel $H_3C — CH_3$ zu. Das ist das Gesetz der Atomverkettung. Wird dem Äthan ein Wasserstoffatom entzogen, so bleibt das einwertige Radikal Äthyl, $CH_3 — CH_2'$ übrig. — Treten drei Kohlenstoffatome miteinander in Verbindung, so behalten sie von ihren 12 Affinitätseinheiten nur noch 8 zur Verfügung, durch deren Sättigung mit Wasserstoff das Propan, $CH_3 . CH_2 . CH_3$ entsteht, etc.

Fast um dieselbe Zeit und unabhängig von Kekulé hat ein junger Schotte Archibald Scott Couper dieselben Ideen ent-

wickelt.[46]) Kekulé sprach sich über solches Zusammentreffen gelegentlich mit den Worten aus: „Gewisse Ideen liegen zu gewissen Zeiten in der Luft; wenn der eine sie nicht ausspricht, tut es kurz nachher ein anderer.“[47]) Couper hat den Gedanken der Atomverkettung durch Formeln zum Ausdruck gebracht, in denen die gegenseitige Bindung der Atome durch Striche gekennzeichnet waren, ähnlich wie es noch heute geschieht. Seine Formeln unterscheiden sich aber dadurch von den jetzt gebräuchlichen, daß er das Atomgewicht des Sauerstoffs noch gleich 8 setzte und den Sauerstoff immer als Doppelatom auftreten ließ. So schrieb er z. B. den Äthylalkohol

$$\begin{array}{l} C-O-O-H \\ |\diagdown H_2 \\ C-H_3 \end{array}$$

Kekulé benutzte eine graphische Darstellung zur Veranschaulichung der Atombindungen, in welcher der Äthylalkohol unter folgendem Bilde erschien:



Darin bedeuten die vierteiligen Zeichen die beiden miteinander verbundenen Kohlenstoffatome, das zweiteilige das Sauerstoff- und die einfachen Kreise die Wasserstoffatome.

Der große Fortschritt dieser Anschauungen gegenüber der typischen Betrachtungsweise ist leicht ersichtlich. Wenn nach Gerhardt-Laurent die Kohlenwasserstoffe auf den Typus Wasserstoff bezogen wurden, so mußte es zwei verschiedene Verbindungen C_2H_6 geben:

$$\left.\begin{array}{r} C_2H_5 \\ H \end{array}\right\} \quad \text{und} \quad \left.\begin{array}{r} CH_3 \\ CH_3 \end{array}\right\}$$

Äthylwasserstoff Methyl

[46]) R. Anschütz, Life and Chemical Works of Arch. Scott Couper, Proc. Royal Soc. Edinburgh, **29**, 194 [1909]; Archiv f. Gesch. d. Naturwiss., **11**, 219.

[47]) Ber. d. Deutsch. chem. Gesellsch., **23**, 1304 [1890].

Im Jahre 1864 hat aber C. Schorlemmer die Identität beider bestimmt erwiesen. Kekulés Typus Grubengas ergab für denselben Kohlenwasserstoff die Formel

$$\left.\begin{matrix} CH_3 \\ H \\ H \\ H \end{matrix}\right\} C$$

Hiernach enthielte das Äthan drei typische und drei intraradikale Wasserstoffatome, welche notwendig ein verschiedenes chemisches Verhalten zeigen müßten. Würde eines von ihnen durch die Methylgruppe ersetzt, so wäre die Bildung von zwei isomeren Propanen

$$\left.\begin{matrix} CH_3 . CH_2 \\ H \\ H \\ H \end{matrix}\right\} C \quad \text{und} \quad \left.\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \\ H \\ H \end{matrix}\right\} C$$

zu erwarten. Diese Folgerungen stehen mit der Erfahrung in direktem Widerspruch. Dagegen trägt die Formel $CH_3 - CH_3$, nach der das Äthan nichts anderes ist als das freie Radikal Methyl, dem tatsächlichen Verhalten dieses Kohlenwasserstoffs ebenso wie seinen Bildungsweisen vollkommen Rechnung. Wird das Methyl aus seinen Verbindungen abgeschieden, wie bei Kolbes Elektrolyse des essigsauren Kaliums oder bei Franklands Umsetzung des Zinkmethyls mit Wasser, so vereinigen sich zwei Methylgruppen zu Äthan, ebenso wie bei der Darstellung des freien Chlors je zwei Atome zu der Molekel Cl_2 zusammentreten.

Kekulé machte bei der Darlegung seiner Ansichten über die Atomverkettung noch die Bemerkung, daß in gewissen kohlenstoffreicheren Verbindungen, wie Benzol und Naphthalin, eine dichtere Aneinanderlagerung der Kohlenstoffatome angenommen werden muß, ohne sich vorläufig näher darüber auszusprechen, wie er sich eine solche denkt. Auch die Körper vom Typus des Äthylens ließ er zunächst unberücksichtigt. In diesen nahm schon 1861 der Physiker Loschmidt in Wien die Doppelbindung zwischen zwei Kohlenstoffatomen an.

So wurde die Grundlage für die Strukturlehre geschaffen, deren weiterer Ausbau in den folgenden Jahren die Chemiker lebhaft

beschäftigte. Hieran beteiligten sich besonders eifrig und erfolgreich Emil Erlenmeyer und der Russe Alexander Butlerow. Von späteren sei Adolf Lieben genannt, dessen Arbeiten uns noch beschäftigen werden. Butlerow hat durch sein Lehrbuch der organischen Chemie, welches 1868 in deutscher Übersetzung erschien, sehr zur Verbreitung der Strukturlehre beigetragen. Den Ausdruck „Struktur", d. h. Aufbau der Verbindungen aus den elementaren Atomen, hat er eingeführt.

Körper wie das Äthylen und seine Homologen, Allylalkohol, Akrylsäure, Fumar- und Maleinsäure bezeichnete Erlenmeyer als „ungesättigte Verbindungen", da sie im Gegensatze zu den „gesättigten" sich leicht mit Wasserstoff, mit Halogenen, Haloidsäuren etc. verbinden. Für ihre Konstitution kamen drei Hypothesen in Betracht: 1. sie enthalten zweiwertigen Kohlenstoff; 2. sie enthalten Kohlenstoff mit freien Affinitätseinheiten; 3. zwei Kohlenstoffatome sind durch je zwei Affinitätseinheiten miteinander verbunden. Danach standen für das Äthylen die folgenden Formeln zur Erörterung:

$$1)\ \begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ CH \end{array} \qquad 2)\ a\ \begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CH = \end{array} \qquad b\ \begin{array}{l} CH_2 - \\ | \\ CH_2 - \end{array} \qquad 3)\ \begin{array}{c} CH_2 \\ \| \\ CH_2 \end{array}$$

Wie man leicht einsieht, waren die Formeln 1) und 2a) identisch, da es offenbar auf dasselbe herauskam, ob man das eine Kohlenstoffatom für zweiwertig erklärte, oder ob man ihm zwei ungesättigte Affinitäten zuschrieb. Zweiwertigen Kohlenstoff aber hatte man unzweifelhaft im Kohlenoxyd, und so schien es nicht ungereimt, solchen auch in andern Kohlenstoffverbindungen anzunehmen. Aber die Unmöglichkeit der Darstellung des freien Methylens, CH_2, welche durch zahlreiche Versuche bestätigt wurde, machte es doch wenig wahrscheinlich, daß das Kohlenstoffatom auch in seinen Verbindungen mit Wasserstoff zweiwertig auftreten kann, wonach die Formeln 1) und 2a) ausschieden. Gegen die Formel 2b) aber machte man geltend, daß in ungesättigten Verbindungen meist eine paare Anzahl von Affinitätseinheiten unwirksam ist, und so blieb schließlich Formel 3) mit der Doppelbindung zwischen den beiden Kohlenstoffatomen als die wahrscheinlichste übrig. Man hätte gegen diese allenfalls einwenden können, daß ungesättigte Verbindungen im allgemeinen weniger beständig sind als gesättigte, während die Doppelbindung

gerade eine größere Beständigkeit erwarten ließ. Auch die größere Raumerfüllung der ungesättigten Verbindungen (S. 164) war der Annahme der Doppelbindung eigentlich nicht günstig. Aber solche Einwände wurden entweder nicht erhoben, oder es wurde ihnen keine große Bedeutung beigemessen, und so einigten sich die meisten Chemiker, unter Beibehaltung des vierwertigen Kohlenstoffs, auf die Doppelbindung der Kohlenstoffatome in den Körpern vom Typus des Äthylens. — Für das Acetylen und verwandte Körper ergab sich dann von selbst die Annahme dreifacher Bindung zwischen zwei Kohlenstoffatomen: HC ≡ CH. — In neuerer Zeit ist die Natur der ungesättigten Verbindungen von anderen Gesichtspunkten aus beleuchtet worden, wie wir später sehen werden.

Das Grundprinzip der Strukturtheorie war also durch Kekulés Gesetz der Atomverkettung zu Ende der fünfziger Jahre gegeben. Es ergab sich aus ihm eine Fülle von einzelnen Fragen, welche in den folgenden Jahren Stoff zu reichlicher Arbeit lieferten. Besonders waren es Fragen der Isomerie, die dadurch angeregt wurden. Man kannte schon damals mehrere Fälle isomerer Verbindungen, welche durch Strukturverschiedenheit nicht erklärt werden konnten. So die der Fumar- und Maleinsäure und der „Brenzcitronensäuren" (der heutigen Citra-, Ita- und Mesaconsäure). Diese Fragen suchte Kekulé selbst zu lösen, ohne aber sein Ziel zu erreichen.

Veranlassung zu eingehenden Erörterungen gab die Frage, ob die vier Valenzen des Kohlenstoffs untereinander gleichwertig sind oder nicht. Erlenmeyer sprach sich für Verschiedenheit aus, wonach es zwei verschiedene Kohlenwasserstoffe C_2H_6 geben sollte.[48]) Es war deshalb von Wichtigkeit, daß Schorlemmer 1864 die Nichtexistenz dieser vermeintlichen Isomerie bestimmt nachwies. Damit fiel die Hypothese von der Ungleichwertigkeit der Kohlenstoffvalenzen, was bald durch weitere Untersuchungen bestätigt wurde. So bewies Popow 1868 die Gleichwertigkeit der beiden Kohlenstoffvalenzen im Kohlenoxyd, indem er Ketone R.CO.R' auf verschiedene Weise darstellte und ihre Identität feststellte.

Besonders eingehend behandelte Butlerow das Isomerie-

---

[48]) Näher ausgeführt in Hjelts Geschichte der organischen Chemie, S. 273 ff.

Problem. Die Verschiedenheit von Aldehyd und Äthylenoxyd, welche vor ihm Carius als physikalische Isomerie gedeutet hatte, erklärte er durch die noch heute geltenden Strukturformeln; er sagte die Verschiedenheit der α- und β-Brompropionsäure voraus. Vor allem aber leitete er aus den Strukturformeln die Anzahl möglicher Isomerien bei Kohlenwasserstoffen, Alkoholen, Carbonsäuren etc. ab, und seine Berechnungen sind später durchweg von der Erfahrung bestätigt worden.

Emil Erlenmeyer wurde am 28. Juni 1825 als Sohn des evangelischen Dekans Dr. Friedr. Erlenmeyer zu Wehen bei Wiesbaden geboren. 1857 wurde er Privatdozent, 1863 außerordentlicher Professor in Heidelberg. Hier begründete er ein eigenes Laboratorium, welches zur Zeit, da Bunsen sich ausschließlich der anorganischen Chemie zugewendet hatte, die einzige Stätte für die Pflege der organischen Chemie an der Heidelberger Universität wurde. 1868 erhielt er die ordentliche Professur für allgemeine Chemie am Polytechnikum in München, von der er 1883 zurücktrat. Er siedelte dann nach Frankfurt a. M. über, später nach Aschaffenburg, wo er am 22. Januar 1909 gestorben ist. — Erlenmeyer war eine hohe Gestalt mit ausdrucksvollen Gesichtszügen. Er verfügte über einen treffenden, nie versagenden Humor und große Schlagfertigkeit auch in der wissenschaftlichen Debatte.

Erlenmeyer hat sich vielfach literarisch betätigt. 1859 begründete er die „Kritische Zeitschrift für Chemie und verwandte Disziplinen", die ihm Gelegenheit gab, sich zu den chemischen Tagesfragen zu äußern. 1864 begann er die Herausgabe eines groß angelegten Lehrbuches der organischen Chemie, in welchem er als erster die Lehre von der Valenz und Atomverkettung zur Grundlage der Systematik machte. Trotz der Mitarbeit mehrerer Fachgenossen gelang es aber nicht, es zu Ende zu führen.

Dem jungen Chemiker ist heute der Name Erlenmeyer hauptsächlich durch die nach ihm benannten Kolben bekannt; sein Verbrennungsofen hat sich wegen der Einfachheit und Zweckmäßigkeit der Konstruktion seit Jahrzehnten in den organischen Laboratorien eingebürgert.

Auf theoretischem Gebiete fällt zunächst die von ihm aufgestellte Naphthalinformel ins Auge, nach der die Molekel dieses Kohlenwasserstoffs aus zwei miteinander verwachsenen Benzolringen besteht. — Auch für das Glycerin hat Erlenmeyer

zuerst die heute allgemein gültige Strukturformel aufgestellt. — Die „Erlenmeyersche Regel“, welche besagt, daß ungesättigte Alkohole C = CH . OH und C = C (OH) — C nicht existenzfähig sind, sondern sich im Augenblick ihrer Bildung in Aldehyde bzw. Ketone umlagern, mußte zwar später eingeschränkt werden, sie war aber zur Zeit ihrer Aufstellung ein richtiger Ausdruck der damals bekannten Tatsachen.

Erlenmeyers Arbeitsgebiet war vor allem die aliphatische Reihe, in der er vielfach erfolgreiche Konstitutionsbestimmungen ausführte. So erkannte er 1860 die Natur der Glycidverbindungen; gemeinsam mit Wanklyn reduzierte er Mannit und Dulcit mit Jodwasserstoff zu normalem Hexyljodid, woraus für diese sechswertigen Alkohole und die mit ihnen genetisch verknüpften Zuckerarten die Zugehörigkeit zur normalen Reihe der Kohlenstoffverbindungen folgte. — 1868 zeigte er, daß der Gärungs-Butyl- und Amylalkohol nicht die normalen Verbindungen sind, sondern die ihnen noch heute zugeschriebene Konstitution besitzen. 1880 sprach er die Ansicht aus, daß nur solche Laktone beständig sind, welche einen fünfgliedrigen Ring enthalten, und so noch vieles andere. — Auf dem Gebiete der aromatischen Reihe ist zu erwähnen seine gemeinsam mit Lipp ausgeführte Synthese des Tyrosins.

Vielfach hat Erlenmeyer auch zu allgemeinen theoretischen Fragen Stellung genommen. So erklärte er schon 1863 den Salmiakdampf wegen seiner abnormen Dichte für ein Gemenge von Salzsäure und Ammoniak; und im folgenden Jahre zeigte er, daß Calomel bei der Verdampfung in Sublimat und Quecksilber zerfällt. — Seine Charakterisierung der Äthylenkörper als ungesättigte Verbindungen wurde schon erwähnt.

Alexander Michaelowitsch Butlerow, geboren den 6. September (25. August) 1828 zu Tschistopol im Gouvernement Kasan, studierte an der Universität Kasan und arbeitete 1857 in Paris bei Wurtz. Er war erst Professor der Chemie in Kasan, 1868 Professor der organischen Chemie an der Universität Petersburg. Sein Anteil an der Begründung der Strukturlehre und sein Lehrbuch wurden bereits erwähnt. — Butlerow war ein Anhänger des Spiritismus, für den er auch literarisch eintrat. Er starb am 17. (5.) August 1886 in Biarritz.

Carl Schorlemmer wurde am 30. September 1834 als ältester von 9 Geschwistern zu Darmstadt geboren. Schon auf der Schule zeigte er große Begabung. Der Vater, ein einfacher Schreinermeister, hatte bei seiner zahlreichen Familie nicht die Mittel, ihn studieren zu lassen, aber die Mutter erreichte es, daß er von seinem 16. bis 19. Jahre die höhere Gewerbeschule in Darmstadt besuchen durfte. Um seiner Vorliebe für die Chemie einigermaßen genügen zu können, wählte er die Pharmazie zu seinem Lebensberuf, aber unter dem Einfluß Bunsens sagte er sich davon los und ging 1858 nach Gießen, um sich ganz der Chemie zu widmen. Hier blieb er aber nur ein Semester, da er schon 1859 als Privatassistent von Roscoe nach Manchester übersiedelte; 1861 wurde er daselbst offizieller Unterrichtsassistent. 1874 wurde auf Betreiben Roscoes am Owens College in Manchester eine Professur für organische Chemie errichtet und Schorlemmer übertragen. In dieser Stelle blieb er bis zu seinem Ende am 27. Juni 1892. — Wie aus dieser kurzen Skizze ersichtlich, war Schorlemmer in der Hauptsache Autodidakt, aber seine Arbeiten, die sich durch einen hohen Grad von Gründlichkeit auszeichnen, lassen davon nichts erkennen. Ein vortrefflicher Charakter und treuer Freund seiner Freunde, war er gegen Fremde verschlossen und zuweilen barsch, was vielleicht auf seine harte Jugend und seine Einsamkeit als Junggeselle zurückzuführen ist. In den letzten Jahren zwang ihn ein hartnäckiges Ohrenleiden, sich vom Verkehr mit der Außenwelt fast ganz zurückzuziehen. — Dagegen hatte er sich frühzeitig an den in Manchester als Fabrikant lebenden Sozialdemokraten Friedrich Engel's angeschlossen und war durch ihn in London auch in nahe Beziehungen zu Carl Marx getreten.

Schorlemmers experimentelle Arbeiten betrafen ganz überwiegend die Kohlenwasserstoffe der Methanreihe; wir sahen schon, daß er den wichtigen Nachweis der Identität des Äthylwasserstoffs und des Methylradikals geführt hat. Hierdurch und durch seine weiteren Forschungen auf diesem Gebiete hat er sehr wesentlich zur Begründung der Strukturlehre beigetragen. — Gemeinsam mit seinem Freunde R. S. Dale führte er eine Untersuchung über das Aurin aus, durch welche dessen naher Zusammenhang mit dem Rosanilin erwiesen wurde.

Schorlemmer hat auch eine umfangreiche literarische Tätigkeit entfaltet. 1874 erschien seine „Chemistry of the Carbon Com-

pounds". Sein Hauptwerk war ein gemeinsam mit Roscoe in Angriff genommenes ausführliches Lehrbuch der Chemie, dessen erster Band 1877 in deutscher, 1878 in englischer Sprache erschien. Es wurde nach seinem Tode von anderen Fachgenossen zum Abschluß gebracht. Ein kurzes Lehrbuch der organischen Chemie hat er gleichfalls gemeinsam mit Roscoe herausgegeben. Außerdem verfaßte er eine geschichtliche Studie „Rise and development of Organic Chemistry" (1879), welche auch in französischer und deutscher Sprache erschienen ist. Eine Geschichte der Chemie bis zum Ende des 18. Jahrhunderts hat er im Manuskript hinterlassen.

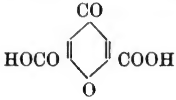
Adolf Lieben wurde am 3. Dezember 1836 als Sohn eines wohlhabenden Kaufmanns in Wien geboren. Seine Ausbildung bis zur Hochschule erhielt er durch Privatunterricht; sein erster Hauslehrer war der damals noch sehr junge Moritz Hartmann, der sich später als Dichter und freiheitlicher Politiker einen Namen gemacht hat. Lieben studierte zuerst in Wien, dann in Heidelberg bei Bunsen, wo er 1855 promovierte. Darauf ging er nach Paris zu Wurtz. Hier gründete er gemeinsam mit einigen Fachgenossen eine wissenschaftliche Vereinigung, aus der später die Société chimique de Paris hervorging. 1858 verließ er Paris und trat auf Wunsch seines Vaters in die chemischen Werke von F. Kuhlmann in Lille als Analytiker ein. Er fühlte aber in sich keinen Beruf für die Technik und kehrte 1859 nach Wien zurück. 1861 habilitierte er sich an der dortigen Universität. In dieser Zeit hatte er einen besonders anregenden Verkehr mit dem damals in Wien wirkenden berühmten Physiologen Carl Ludwig. — Während des Sommers 1862 arbeitete er wieder bei Wurtz. Hier traf er mit Cannizzaro zusammen, auf dessen Veranlassung er 1863 als Vizedirektor des von Cannizzaro geleiteten Laboratoriums nach Palermo berufen wurde. Nach einigem Besinnen nahm er diesen Ruf an, da er damals als Jude in Österreich keine Aussicht auf eine Hochschulstelle hatte. Die Schwierigkeiten der italienischen Unterrichtsprache wurden bald überwunden. — 1867 siedelte er als Professor der Chemie nach Turin über. Während in Palermo Liebens Verhältnis zu den Studenten, selbst 1866 während des österreichisch-italienischen Krieges, stets ein ungetrübt gutes gewesen war, traten ihm in Turin seine Schüler feindselig gegenüber. Lieben verstand es aber, diese unerfreuliche Stimmung zu überwinden und sich die Zuneigung der Studierenden zu erwerben. — In Turin hatte

er einen anregenden Verkehr mit dem Physiologen Moleschott. — In Österreich hatte inzwischen ein etwas freierer Luftzug eingesetzt, und 1871 folgte Lieben einem Rufe an die Universität Prag. Bestimmend für seine Annahme war für ihn wohl der Wunsch, seinem Vaterlande bei den fortdauernden Kämpfen mit den Tschechen zu dienen. 1875 erhielt er eine der beiden chemischen Professuren an der wiener Universität. Hier verband ihn innige Freundschaft mit seinem ganz anders gearteten Kollegen Barth. — Im Jahre 1906 nötigte ihn ein altes Leiden, dem sich schließlich Arterienverkalkung zugesellte, zum Rücktritt, und am 6. Juni 1914 ist er gestorben.

Lieben war eine feinsinnige Natur, begeistert für seine Wissenschaft und nicht weniger empfänglich für die Schönheit der Natur und die Genüsse der Kunst. Seine Familie war befreundet mit dem Dichter Grillparzer, der dem jungen Lieben großes Wohlwollen entgegenbrachte. — Lieben hat viele schöne Reisen gemacht, wozu besonders der Aufenthalt in Italien reichliche Gelegenheit bot. Bei einer im Februar 1865 mit Cannizzaro, dem Physiker Blaserna und dem pariser Chemiker Naquet unternommenen Besteigung des Ätna konnte er einen der großen Ausbrüche des Vulkans aus nächster Nähe beobachten.

Schon als ganz junger Mensch hat Lieben mehrere kleinere Arbeiten physikalisch-chemischen Inhaltes veröffentlicht; sein eigentliches Arbeitsfeld wurde aber die organische Chemie, fast ausschließlich die Chemie der aliphatischen Verbindungen. Hier hat er eine außerordentliche Arbeit geleistet, durch die er sehr wesentlich zum Ausbau der Strukturtheorie beigetragen hat. Ausgehend vom Dichloräthyläther führte er eine systematische Untersuchungsreihe zur Synthese und Konstitutionsbestimmung von Alkoholen $C_nH_{2n+1}\cdot OH$ aus. Im Verlaufe derselben entdeckte er u. a. den normalen primären Butyl- und Amylalkohol und den sekundären Butylalkohol; ferner wurde eine Anzahl normaler Fettsäuren synthetisch erhalten und ihre Konstitution festgestellt. Dabei wurde er auf die Bildung von Jodoform durch Einwirkung von Jod und Ätzkali auf Äthylalkohol, Aceton und andere Verbindungen aufmerksam, worauf sich der noch heute übliche Nachweis des Äthylalkohols und die Bestimmung des Acetons im Holzgeist gründet. Durch seine Versuche über die Einwirkung von Chlor auf Alkohol hat er die Theorie der Chloralbildung we-

sentlich gefördert. — Eine andere Untersuchungsreihe betraf die Kondensation der Aldehyde, besonders die von Wurtz aufgefundene Aldolbildung. Er hat die Reaktion an einer ganzen Reihe von Beispielen eingehend studiert. — Auf einem andern Gebiete lag eine von Lieben und Haitinger durchgeführte Untersuchung der Chelidonsäure, durch welche deren Konstitution als γ-Pyron-2,6-dicarbonsäure festgestellt wurde:



Konstante oder wechselnde Valenz?

Unter den Begründern der Valenztheorie war in einem Punkte von Anfang an eine Verschiedenheit der Meinungen. Frankland hielt die Valenz, wie wir sahen, für eine zwar bestimmte, aber in gewissen Grenzen wechselnde Eigenschaft der Elemente, so daß z. B. Stickstoff im Ammoniak dreiwertig, im Salmiak fünfwertig wirkt, Phosphor im Trichlorid dreiwertig, im Pentachlorid fünfwertig. Kekulé dagegen erklärte die Valenz für eine ebenso unveränderliche Eigenschaft der Elemente wie das Atomgewicht. Stickstoff und Phosphor seien stets dreiwertig, der Salmiak aber keine atomistische Verbindung, in der alle Atome durch die von ihnen ausgehenden Valenzkräfte zusammengehalten werden, sondern eine „Molekularverbindung" $NH_3 . HCl$, welche dadurch zustande komme, daß von den fertigen Molekeln NH_3 und HCl Kräfte ausgehen, die diese miteinander verbinden. Ebenso sei Phosphor stets dreiwertig, wie im Phosphorwasserstoff und dem Phosphortrichlorid, das Pentachlorid dagegen eine Molekularverbindung $PCl_3 . Cl_2$. Eine Stütze für diese Auffassung fand er in der Tatsache, daß Salmiak und Phosphorpentachlorid nicht unzersetzt flüchtig sind, sondern bei der Verdampfung in Ammoniak und Chlorwasserstoff bzw. Phosphortrichlorid und Chlor zerfallen.[49]). Die

[49]) Die abnorme Dampfdichte des Salmiak hatten 1859 Deville und Troost und 1863 Bineau festgestellt; die des Phosphorpentachlorid hatte schon früher Cahours beobachtet und 1867 bestätigt.

zwischen den ganzen Molekeln wirkenden Anziehungskräfte seien nicht stark genug, um den Zusammenhalt der Verbindung auch im Dampfzustande zu gewährleisten. Ebenso betrachtete Kekulé Sauerstoff und Schwefel stets als zweiwertig, wie sie sich im Wasser und Schwefelwasserstoff darstellen. Wasserstoffsuperoxyd erhielt die Formel H-O-O-H, schweflige Säure und Schwefelsäure H-O-S-O-O-H bzw. H-O-S-O-O-O-H. Hierdurch geriet die so wertvolle Ammoniumtheorie abermals in Gefahr, und die Formulierung der schwefligen Säure und der Schwefelsäure, welche beide als Abkömmlinge des Wasserstoffsuperoxyds erscheinen ließ, war mit ihrem chemischen Verhalten im Widerspruch. Auch hätte man aus Kekulés Ansicht schließen müssen, daß die Schwefelsäure weniger beständig ist als schweflige Säure, denn das Verhalten des Wasserstoffsuperoxyds zeigt, daß die einfache Bindung zweier Sauerstoffatome nur einen losen Zusammenhang zur Folge hat. In Wahrheit ist aber von den beiden Säuren Schwefelsäure die weit beständigere.

Entschieden wurde die Frage schließlich durch den von Wurtz im Jahre 1870 geführten Nachweis, daß Phosphorpentachlorid unzersetzt flüchtig ist, wenn man seine Verdampfung in einer Atmosphäre von Phosphortrichlorid vor sich gehen läßt. Es zeigt dann auch die der Formel PCl_5 entsprechende Dampfdichte. Und als 1876 T. E. Thorpe das Phosphorpentafluorid als ein Gas beschrieb, dessen Analyse und Dichte unzweifelhaft die Formel PF_5 ergab, da mußten die letzten Zweifel fallen, daß der Phosphor auch fünfwertig auftreten kann.

Daß der Schwefel nicht nur zweiwertig, sondern in den Sulfiten vier- oder sechswertig, in der Schwefelsäure und ihren Salzen jedenfalls sechswertig ist, wurde hauptsächlich aus den organischen Derivaten dieser Verbindungen, den Sulfonsäuren, ihren Bildungsweisen und Umsetzungen geschlossen. In den 1864 von A. v. Oefele entdeckten Sulfoniumverbindungen R_3SJ etc. nahm schon Kolbe vierwertigen Schwefel an; und Chr. Wilh. Blomstrand formulierte in seiner 1869 erschienenen „Chemie der Jetztzeit“ die Schwefelsäure $HO.\overset{VI}{S}O_2.OH$. Wäre hieran noch ein Zweifel geblieben, so mußte er weichen, als im Jahre 1900 Moissan und Lebeau das Schwefelhexafluorid als einen gasförmigen Körper erhielten, dessen Zusammensetzung und Dichte der Formel SF_6 entsprachen. — Das Chlor wurde nun in der Salzsäure

und unterchlorigen Säure für einwertig erklärt, in der chlorigen Säure, der Chlor- und Überchlorsäure für drei-, fünf- und siebenwertig. Daß der Sauerstoff unter Umständen auch vierwertig auftritt, wurde erst viel später erkannt.

So wurde die Lehre von der wechselnden Valenz allmählich allgemein angenommen. Dabei wurde man sich darüber klar, daß es ein und dasselbe ist, ob man sagt, im Phosphortrichlorid ist der Phosphor dreiwertig, oder von seinen fünf Affinitätseinheiten ruhen zwei. Man sprach auch von einer Maximalvalenz der Elemente und fand nichts ungereimtes darin, daß diese nicht immer voll beansprucht wird; ungefähr so, wie man einen Magneten nicht immer bis zur Grenze seiner Tragfähigkeit zu belasten braucht. Verbindungen mit unvollständig betätigter Valenz zeigen denn auch im allgemeinen das Bestreben, sich noch weiter zu sättigen: Ammoniak mit dreiwertigem Stickstoff geht durch Addition von Säuren in die Ammoniumsalze mit fünfwertigem Stickstoff über; Phosphortrichlorid mit dreiwertigem Phosphor durch Aufnahme von zwei Chloratomen in Phosphorpentachlorid mit fünfwertigem Phosphor. Die einzige Kohlenstoffverbindung, welche unzweifelhaft zweiwertigen Kohlenstoff enthält, das Kohlenoxyd, bindet zwei Atome Chlor zu Phosgen etc.

Dabei zeigte sich dann weiter, daß gegenüber dem Wasserstoff im allgemeinen nur die Minimalvalenz wirksam ist, während durch Sauerstoff und die Halogene die Valenz bis zu ihrem Maximalwert beansprucht werden kann. Die eben angeführten Verbindungen geben Beispiele hierfür. Doch ist zu beachten, daß in den Ammoniumsalzen vier Affinitätseinheiten durch Wasserstoff gesättigt werden können, wenn die fünfte durch ein Halogenatom oder ein Säureradikal gebunden wird. Eine Verbindung des Stickstoffatoms mit fünf gleichen Radikalen ist bis heute nicht bekannt. — Hiermit hängt die Frage nach der Gleichheit oder Verschiedenheit der Valenzen eines mehrwertigen Atoms zusammen, welche hinsichtlich des Kohlenstoffs schon besprochen ist.

Bei der Erörterung der Frage konstante oder wechselnde Valenz? spielte, wie wir sahen, der Zerfall des Salmiaks und des Phosphorpentachlorids bei der Verdampfung eine wesentliche Rolle. Solche Vorgänge sind zuerst von Henri St. Claire Deville systematisch untersucht und als Dissoziation bezeichnet worden.

Henri Etienne Sainte-Claire Deville wurde am 11. März 1818 zu St. Thomas auf den Antillen geboren. 1845 bis 1851 war er Dozent an der Faculté zu Bésançon, darauf Professor der Chemie an der Ecole normale und der Sorbonne in Paris. 1880 legte er die erste dieser beiden Stellen wegen eines Herzleidens nieder; am 1. Juli 1881 ist er gestorben.

Außer den Untersuchungen über die Dissoziation hat Deville wichtige Arbeiten auf dem Gebiete der anorganischen Chemie ausgeführt. 1849 entdeckte er das Anhydrid der Salpetersäure; 1855 und 1856 stellte er, ungefähr gleichzeitig mit Wöhler die kristallisierten Modifikationen des Bors und Siliciums dar. Sehr verdient machte er sich um die technische Herstellung des Aluminiums und Magnesiums; das Schmelzen des Platins in größerem Maßstabe gelang ihm zuerst. Auch hat er eine Reihe von Mineralsynthesen ausgeführt.

In seiner Gedächtnisrede auf Deville sagt Louis Pasteur von ihm: „Né à St. Thomas des Antilies de parents français (?). Ses études n'etaient pas terminées, qu'il manifesta une passion ardente pour les connaissances chimiques. Celles-ci brillaient alors du plus vif éclat dans notre chère patrie. Les immortels travaux des Thénard, des Gay-Lussac, des Chevreul, des Dumas, des Balard, des Pelouze enflammaient la fiévreuse activité du jeune créole (?) Petit de taille, le front haut, l'oeil vif, la démarche précipitée, lui aussi eût pu dire: Mon sang bout dans mes veines comme les flots dans le Rhône . . . . . A peine agé de vingt ans, il marquait sa place par un travail original dont il aggrandit le cadre, dans les années suivantes, en y mêlant tant de preuves d'un esprit inventif et sûr, qu'on eut l'hardiesse, de l'envoyer dans la capitale de la Franche-Comté, chargé d'organiser la Faculté des sciences nouvellement créée dans cette ville, et de la diriger comme doyen. Il avait vingt-six ans! Un doyen de vingt-six ans!"

Die Benzoltheorie.

Unter den organischen Bestandteilen des Pflanzenreiches findet sich eine Anzahl von Stoffen, welche durch ein mehr oder weniger starkes Aroma ausgezeichnet sind, und die z. T. wegen dieser Eigenschaft in Form von ätherischen Ölen, von Harzen und Balsamen verwendet werden. Beispiele sind das Öl der bitteren Mandeln, das gewöhnliche und das römische Kümmelöl, das kostbare Wintergrünöl, der Tolubalsam, das Benzoeharz und viele andere. Aus diesen ließ sich eine Anzahl von Körpern darstellen, welche unter dem Namen „aromatische Substanzen" zusammengefaßt wurden. So isolierte man aus dem Öl der bittern Mandeln einen Körper C_7H_6O, der dann speziell als Bittermandelöl bezeichnet wurde. Aus dem römischen Kümmelöl gewann man das Cymol, $C_{10}H_{14}$ und das Cuminol $C_{10}H_{12}O$, aus dem Tolubalsam das Toluol C_7H_8, aus dem Benzoeharz die Benzoesäure $C_7H_6O_2$. — Es zeigte sich bald, daß diese Körper mancherlei innere Verwandtschaft aufweisen. Toluol, Bittermandelöl und Benzoesäure haben denselben Kohlenstoffgehalt, Toluol und Bittermandelöl gehen durch Oxydation, letzteres schon durch den Sauerstoff der Luft, in Benzoesäure über. Da das Bittermandelöl auch sonst die Eigenschaften eines Aldehyds besitzt, so wurde es dann mit dem Namen Benzaldehyd belegt. — Das gleiche Verhalten zeigte das Cuminol, es gab durch Oxydation eine Säure $C_{10}H_{12}O_2$, die deshalb Cuminsäure genannt wurde.

In ihrer chemischen Zusammensetzung unterscheiden sich die aromatischen Verbindungen von andern organischen Körpern durch einen relativ höheren Kohlenstoffgehalt. So enthält das Heptan C_7H_{16} 84,0 pCt. Kohlenstoff, Toluol, C_7H_8 dagegen 91,3 pCt. In den aromatischen Verbindungen ist daher der Kohlenstoff gewissermaßen höher kondensiert. Dieser Umstand bewirkt eine größere Dichte: Heptan hat die Dichte $d_{15^\circ} = 0{,}689$, Toluol $d_{13} = 0{,}871$. Auch sind die aromatischen Verbindungen viel

schwerer verbrennlich und im allgemeinen beständiger als andere organische Verbindungen ähnlicher Zusammensetzung.

Besonders deutlich trat die Eigentümlichkeit der aromatischen Verbindungen dadurch hervor, daß sie sich alle durch einen oder mehrere Schritte in Benzol überführen ließen. Schon Mitscherlich hatte ja diesen Kohlenwasserstoff aus der Benzoesäure durch Destillation mit Kalk abgespalten. Da Benzaldehyd und Toluol durch Oxydation Benzoesäure lieferten, so war auch von diesen Körpern der Zusammenhang mit dem Benzol hergestellt. Cymol gab durch Oxydation die zweibasische Terephthalsäure, welche bei der Destillation mit Kalk, ebenso wie die Benzoesäure, in Kohlensäure und Benzol gespalten wurde. — Das Benzol selbst aber wurde durch derartige Eingriffe nicht weiter verändert.

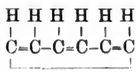
Diese Erfahrungen führten Kekulé zu dem Schluß, die aromatischen Verbindungen als Derivate des Benzols zu betrachten, wie er 1866 in einer inhaltreichen Abhandlung ausführlich darlegte. Das traf aber nicht nur die in der Natur vorkommenden Körper, sondern auch zahlreiche, künstlich dargestellte Verbindungen. Ein besonders glücklicher Umstand war es, daß Fittig damals seine Synthesen der Benzol-Homologen durch Einwirkung von Natrium auf ein Gemisch von Brombenzol und Halogenalkylen ausführte.

Die Glieder der aromatischen Reihe wurden also auf das Benzol als Muttersubstanz zurückgeführt, und daher in der Folge auch als Benzolkörper bezeichnet. Man kam dazu, die Gesamtheit der organischen Verbindungen in zwei große Gruppen zu gliedern, welche als Fettkörper und aromatische Verbindungen oder Benzolderivate unterschieden wurden. Für die ersteren kam, nach einem Vorschlage A. W. Hofmanns, auch die Bezeichnung „aliphatische Verbindungen" in Gebrauch, von ἄλειφαρ, Fett.

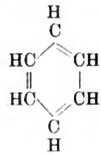
Aus der Auffassung Kekulés ergab sich von selbst, daß es aromatische Verbindungen mit weniger als sechs Kohlenstoffatomen nicht geben kann. Man mußte daher annehmen, daß das Vorhandensein dieser Gruppe von sechs Kohlenstoffatomen den aromatischen Verbindungen ihren eigentümlichen Charakter aufprägt. Sie bildet gewissermaßen den Kern, um welchen sich die übrigen, in der Molekel enthaltenen Atome gruppieren. Durch Einwirkung

kräftig wirkender Agentien gelang es in vielen Fällen, die angelagerten Atome und Atomgruppen loszureißen, der Kern aber widerstand den meisten Eingriffen. Die Überführung von Toluol, Benzaldehyd, Benzoesäure und Cymol in Benzol sind Beispiele hierfür.

Das Benzol stellte K e k u l é durch die allbekannte Formel



oder



dar. Die Erfassung dieses Gedankens schildert er mit folgenden Worten: „Da saß ich und schrieb an meinem Lehrbuch; aber es ging nicht recht, mein Geist war bei andern Dingen. Ich drehte den Stuhl nach dem Kamin und versank in Halbschlaf. Wieder gaukelten die Atome vor meinen Augen. Kleinere Gruppen hielten sich diesmal bescheiden im Hintergrunde. Mein geistiges Auge, durch wiederholte Gesichte ähnlicher Art geschärft, unterschied jetzt größere Gebilde von mannigfacher Gestaltung. Lange Reihen, vielfach dichter zusammengefügt; alles in Bewegung, schlangenartig sich windend und drehend. Und siehe, was war das? Eine der Schlangen erfaßte den eigenen Schwanz, und höhnisch wirbelte das Gebilde vor meinen Augen. Wie durch einen Blitzstrahl erwachte ich; auch diesmal verbrachte ich den Rest der Nacht, um die Konsequenzen der Hypothese auszuarbeiten.“[49a])

Das Benzol erschien also, im Gegensatze zu den aliphatischen Verbindungen, als eine geschlossene Kette, ein Ring, gebildet aus sechs Kohlenstoffatomen, welche abwechselnd durch einfache und doppelte Bindung miteinander verknüpft sind; die sechs Wasserstoffatome gleichmäßig auf die sechs Kohlenstoffatome verteilt.[50])

Durch Austausch der Wasserstoffatome gegen Alkoholradikale entstehen die H o m o l o g e n d e s B e n z o l s : Methylbenzol, T o -

---

[49a]) Ber. d. Deutsch. chem. Gesellsch. **23**, 1306 [1890].

[50]) Den Gedanken, daß das Benzol ein aus 6 Kohlenstoffatomen gebildetes Ringsystem darstellt, hatte schon J. L o s c h m i d t in einer 1861 erschienenen Schrift ausgesprochen, die aber wenig bekannt wurde.

luol, $C_6H_5.CH_3$; Dimethylbenzol, Xylol, $C_6H_4(CH_3)_2$; Trimethylbenzol, Pseudocumol, $C_6H_3(CH_3)_3$. Statt des Methyls können auch Radikale mit mehr als einem Kohlenstoffatom eintreten, wodurch Kohlenwasserstoffe entstehen, die mit den vorigen isomer sind: Äthylbenzol, $C_6H_5.CH_2.CH_3$ isomer mit den Xylolen, Propylbenzol, $C_6H_5.CH_2.CH_2.CH_3$ isomer mit Pseudocumol usw.

Eine wichtige Folgerung aus dieser Theorie war die Erklärung einer besonderen Art von Isomerie, welche den Benzolderivaten eigentümlich ist. Die Gleichwertigkeit der sechs Wasserstoffatome führte zu dem Schluß, daß der Austausch eines von ihnen, gleichgültig welches, immer die Bildung ein und desselben Substitutionsproduktes zur Folge hat. Treten aber zwei Substituenten ein, so folgerte Kekulé sogleich die Möglichkeit der Existenz von drei isomeren Verbindungen, denen er die Stellungen 1, 2; 1, 3 und 1, 4 zuschrieb. In seinem Lehrbuch führt er folgende damals bekannte Fälle dieser Art an: die drei isomeren Dihydroxylbenzole $C_6H_4(OH)_2$ Oxyphensäure (Brenzkatechin), Hydrochinon, Resorcin. Ferner zwei Diamidobenzole, $C_6H_4(NH_2)_2$, zwei Dicarbonsäuren, Terephthalsäure und Phthalsäure, $C_6H_4(COOH)_2$, zwei Amidobenzolsulfosäuren, $C_6H_4.SO_3H.NH_2$, drei Chlor-, drei Oxy- und drei Amidobenzoesäuren, $C_6H_4.Cl.COOH$, $C_6H_4.OH.COOH$, $C_6H_4.NH_2.COOH$. Auch die Möglichkeit der Existenz dreier Isomeren bei Verbindungen mit drei gleichen Substituenten hat er schon hervorgehoben. Es ist aber leicht verständlich, daß damals die Kenntnis solcher Verbindungen noch weit hinter der Theorie zurückblieb.

Über den Eintritt zweiwertiger Elemente in das Benzol spricht sich Kekulé in seinem Lehrbuch mit folgenden Worten aus: „Wenn sich Sauerstoff an den Kohlenstoffkern C_6A_6 anlagert, so wird jedes Sauerstoffatom nur durch eine seiner beiden Verwandtschaftseinheiten gebunden, es muß also mindestens noch ein einatomiges Element, z. B. Wasserstoff mit in die Verbindung einführen. Man hat so: Phenol, $C_6H_5.OH$, Oxyphensäure, $C_6H_4(OH)_2$, Pyrogallussäure, $C_6H_3(OH)_3$ .... Der zweiatomige Schwefel muß der Theorie nach Benzolderivate zu erzeugen imstande sein, die den oben erwähnten Hydroxylderivaten völlig analog sind. Man kennt bis jetzt eine Verbindung dieser Art: Thio-

phenol, $C_6H_5 . SH$." — Kekulé hielt also die Existenz eines Körpers C_6H_4O für ausgeschlossen, während doch das Äthylenoxyd, C_2H_4O mehrere Jahre vorher von Wurtz dargestellt worden war. Einen Grund hierfür gibt er nicht an, und auch heute wird man kaum einen solchen finden[51]) — aber die Erfahrung hat ihm Recht gegeben. Das ist das Ahnungsvermögen des Genius.

So war also die Ursache der besonderen Art von Isomerie bei den Benzolkörpern, welche als „Stellungsisomerie" bezeichnet wurde, klar erkannt. Es ergab sich nun die weitere Aufgabe, für die einzelnen Verbindungen die gegenseitige Stellung der Substituenten oder „Seitenketten" zu ermitteln. Die Lösung dieser Aufgabe bot beträchtliche Schwierigkeiten. Die erste und zugleich umfassendste Untersuchung dieser Art richtete sich naturgemäß auf den einfachsten Fall, den der zweifach substituierten Benzolderivate. An diesen sind die Grundsätze der „Ortsbestimmung" aufgestellt und erprobt worden, so daß die Ergebnisse, welche das Studium der Biderivate geliefert hat, zugleich als Grundlage für die Untersuchung der komplizierteren Verbindungen dienten.[51a])

Der erste Schritt war darauf gerichtet, die bekannten Verbindungen in Reihen zu ordnen, deren Glieder durch genetische Beziehungen miteinander verknüpft waren, so daß man annehmen konnte, daß die Stellung der Substituenten bei ihnen die gleiche sei. Für einige dieser Körper war dies schon bei Aufstellung der Benzoltheorie möglich. Eine solche Reihe enthielt z. B. die Anthranilsäure, $C_6H_4 . NH_2 . COOH$, Salicylsäure, $C_6H_4 . OH . COOH$ und Chlorsalylsäure, $C_6H_4Cl . COOH$. Und im Jahre 1867 war Kekulé in der Lage, die Benzolderivate mit sechs Kohlenstoffatomen in einer Tabelle zusammenzustellen, welche schon 32 Verbindungen enthielt. Nach dem Vorgange W. Körners wurden die drei Reihen isomerer Biderivate als Ortho-, Meta- und Parareihe bezeichnet.

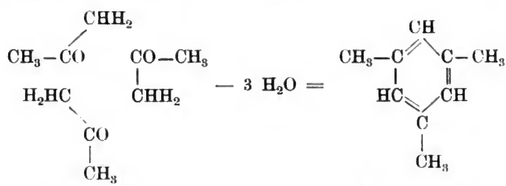
Soweit bezogen sich die Erörterungen über die Isomerie in der Benzolreihe nur auf die Zusammengehörigkeit der einzelnen Ver-

---

[51]) Etwa stereochemische Ursachen?

[51a]) Eine ausführliche Darstellung dieser, für die Geschichte der organischen Chemie so wichtigen Entwickelung findet sich in meiner Einleitung in das Studium der aromatischen Verbindungen, Leipzig und Heidelberg 1882, S. 46 ff.

bindungen. Bald jedoch gewannen auch Betrachtungen über die gegenseitige Stellung der Substituenten hervorragende Bedeutung. Schon gleich nach Aufstellung der Benzolformel versuchten Kekulé einerseits, Baeyer andrerseits diese Frage auf rein spekulativem Wege zu beantworten. Kekulé nahm an, daß z. B. zwei Bromatome in möglichst weit voneinander entfernte Stellungen treten, so daß also das direkt durch Bromierung entstehende Dibrombenzol die Verbindung 1,4 sein würde. Baeyer kam auf Grund von Analogien in der aliphatischen Reihe zu dem entgegengesetzten Schluß; nach ihm sollte durch direkte Bromierung der Körper 1,2 entstehen. Man konnte aber a priori nicht wissen, welche von beiden Ansichten die richtige sei, und in der Tat haben ja spätere Erfahrungen gezeigt, daß in solchen Fällen meist zwei, zuweilen sogar alle drei Isomere nebeneinander entstehen. — Aber schon im Jahre 1866 hatte Baeyer über das, aus Aceton durch Einwirkung konzentrierter Schwefelsäure entstehende Mesitylen eine Ansicht ausgesprochen, deren Richtigkeit später durch Ladenburg experimentell bewiesen wurde, und die eine der sichersten Grundlagen zur Bestimmung des „chemischen Ortes" geworden ist. Fittig hatte eben durch Oxydation des Mesitylens die dreibasische Trimesinsäure, $C_6H_3(COOH)_3$ erhalten und daraus für das Mesitylen auf die Formel $C_6H_3(CH_3)_3$ geschlossen. Dies führte Baeyer zu der Vermutung, daß das Mesitylen ein wahres Benzolderivat ist, „ein Benzol, in welches drei Methyle symmetrisch eingefügt sind." Diese Annahme fand, unter Zugrundelegung von Kekulés Benzolformel, ihren Ausdruck in dem Schema:



3 Mol. Aceton 1 Mol. Mesitylen.

Das Mesitylen wurde hierdurch als symmetrisches 1, 3, 5-Trimethylbenzol charakterisiert. Die entsprechende Konstitution 1, 3, 5-$C_6H_3(COOH)_3$ mußte seinem Oxydationsprodukte, der Trimesin-

säure zugeschrieben werden. Diese gab durch Destillation mit Kalk Benzol, wodurch die Natur des Mesitylens als wahres Benzolderivat sicher festgestellt wurde.

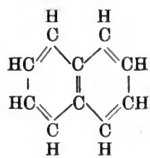
Die Trimesinsäure ist aber nur das letzte Oxydationsprodukt des Mesitylens. Als Zwischenprodukte hatte Fittig die Mesitylensäure, $C_6H_3(CH_3)_2 . COOH$ und Uvitinsäure, $C_6H_3 . CH_3(COOH)_2$ erhalten. Erstere gab bei der Destillation mit Kalk ein Dimethylbenzol $C_6H_4(CH_3)_2$, welches sich als identisch mit dem aus dem Steinkohlenteer isolierten Metaxylol erwies. Dieses aber führte Fittig durch Oxydation in eine zweibasische Säure $C_6H_4(COOH)_2$ über, welche sich als isomer mit der durch Oxydation des Naphthalins entstehenden Phthalsäure erwies, und die daher von Fittig als Isophthalsäure bezeichnet wurde. Aus der Verknüpfung des Metaxylols und der Isophthalsäure mit dem Mesitylen aber folgten für diese Verbindungen die Formeln 1,3-$C_6H_4(CH_3)_2$ und 1,3-$C_6H_4(COOH)_2$.

Eine andere Grundlage für die Ortsbestimmung glaubte Graebe aus seinen Untersuchungen über die Chinone herleiten zu können. Dem typischen Chinon kommt die Formel $C_6H_4O_2$ zu, welche Graebe weiter auflöste in $C_6H_4 < \begin{smallmatrix} O \\ | \\ O \end{smallmatrix}$. Diese Formel sollte vor allem der Tatsache Rechnung tragen, daß das Chinon durch Einwirkung von Reduktionsmitteln zwei Atome Wasserstoff aufnimmt und dabei in Hydrochinon, $C_6H_4(OH)_2$ übergeht. Umgekehrt wird Hydrochinon durch Oxydation wieder in Chinon verwandelt. Die Isomeren des Hydrochinons, das Brenzkatechin und Resorcin gaben durch Oxydation keine Chinone, wie überhaupt damals Isomere des Chinons nicht bekannt waren.

Hiernach hielt es Graebe für wahrscheinlich, daß die beiden Hydroxylgruppen des Hydrochinons sich in benachbarter Stellung befinden, und er schrieb daher dem Hydrochinon die Formel 1,2-$C_6H_4(OH)_2$ zu. Da aber Hydrochinon auch durch Einwirkung schmelzenden Kalis auf Orthojodphenol gewonnen wurde, so schien für die ganze Reihe der damals als Orthoderivate bezeichneten Verbindungen die Stellung 1,2 zu folgen. Diese Art der Ortsbestimmung hat sich später als unhaltbar erwiesen.

Graebe tat aber noch einen weiteren Schritt, welcher zu einer wichtigen Grundlage für die Bestimmung des chemischen

Ortes geführt hat. Schon 1867 hatte er darauf hingewiesen, daß die durch Oxydation des Naphthalins entstehende Phthalsäure $C_6H_4(COOH)_2$ besonders leicht ein Anhydrid $C_6H_4\langle{}^{CO}_{CO}\rangle O$ bildet, während die isomere Terephthalsäure der Anhydridbildung nicht fähig ist. Diese Tatsache erklärte er durch die Annahme, daß die beiden Carboxylgruppen der Phthalsäure benachbart sind, und dieser Säure also die Formel 1,2-$C_6H_4(COOH)_2$ zukommt. Zur Zeit als Graebe diese Ansicht aussprach, waren nur die zwei genannten Dicarbonsäuren des Benzols bekannt. Auch die bald darauf entdeckte Isophthalsäure bildet kein Anhydrid. — Graebe hat aber noch eine andere Begründung für seine Ansicht über die Konstitution der Phthalsäure beigebracht, und zwar im Anschluß an seine Untersuchungen über das Naphthalin. Für diesen Kohlenwasserstoff hatte Erlenmeyer 1866 die Formel



vorgeschlagen, nach der er sich aus zwei Benzolkernen zusammensetzt, denen zwei Kohlenstoffatome gemeinsam sind. Die Richtigkeit dieser Annahme ist 1869 von Graebe bewiesen worden. Die Oxydation des Naphthalins zu Phthalsäure konnte dann nur so gedeutet werden, daß der eine der beiden Benzolkerne zerstört wird, die beiden Carboxyle der Phthalsäure sind der davon übrig bleibende Rest, und sie müssen in benachbarter Stellung zueinander stehen. Der Phthalsäure konnte dann nur die angegebene Formel 1,2-$C_6H_4(COOH)_2$ zukommen.

Da nun für die Isophthalsäure die Stellung 1, 3 bewiesen war, so blieb für die Terephthalsäure nur die Formel 1,4-$C_6H_4(COOH)_2$ übrig.

Die drei Phthalsäuren wurden denn in der Tat zu den sichersten Grundlagen der Ortsbestimmung. Gelang es ein Biderivat des

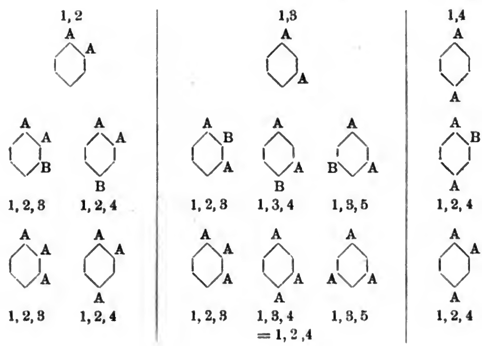
Benzols in eine dieser drei Säuren überzuführen, so mußte ihm dieselbe Stellung der Seitenketten zugeschrieben werden wie dieser.

Auf Grund solcher Erwägungen gab Graebe am Schlusse seiner Abhandlung über das Naphthalin die folgende Zusammenstellung:

	Orthoreihe 1,2	Metareihe 1,3	Parareihe 1,4
$C_6H_4(OH)_2$	Hydrochinon	Brenzkatechin	Resorcin
$C_6H_4 . OH . COOH$	Oxybenzoesäure	Salicylsäure	Paraoxybenzoesäure
$C_6H_4(COOH)_2$	Phthalsäure	Isophthalsäure	Terephthalsäure

Hier wurden zuerst die Vorsilben Ortho-, Meta- und Para- als Ausdruck für eine bestimmte Ansicht über die gegenseitige Stellung der Substituenten gebraucht. Die Bedeutung, welche ihnen damals beigelegt wurde, haben sie in der Folge behalten. Aber die Grundlagen dieser Ortsbestimmung waren, abgesehen von den drei Phthalsäuren, sehr anfechtbar, und die Kritik ließ nicht lange auf sich warten. Im Jahre 1870 sprach Victor Meyer die Ansicht aus, daß der Salicylsäure, welche von den drei Oxybenzoesäuren allein ein Anhydrid bildet, die Orthostellung zukommt, dagegen der Oxybenzoesäure die Metastellung. Er bewies die Richtigkeit dieser Ansicht, indem es ihm gelang, die Sulfobenzoesäure, welche beim Schmelzen mit Kali Oxybenzoesäure liefert, durch Verschmelzen mit ameisensaurem Natrium in Isophthalsäure überzuführen. Dadurch wurde die Zusammenstellung Graebes hinsichtlich der drei Oxybenzoesäuren berichtigt. Aber es bedurfte noch umfassender Arbeiten, um vollständige Klarheit in dieses verworrene Gebiet zu bringen. In dieser Hinsicht erwarb sich Th. Petersen durch zwei inhaltreiche kritische Abhandlungen, welche 1873 und 1874 erschienen, ein großes Verdienst. Vor allem machte er es sehr wahrscheinlich, daß Chinon und Hydrochinon, entgegen der Ansicht Graebes, der Parareihe angehören, Resorcin der Metareihe, wonach für das Brenzkatechin die Orthostellung übrig blieb. Und ferner wies er darauf hin, daß gewisse, bei hoher Temperatur verlaufende Reaktionen, besonders die Alkalischmelze, manchmal mit Umlagerungen verknüpft sind und daher zu Trugschlüssen führen können. — Zahlreiche Experimentalarbeiten haben weiteres Material zur Klärung der Stellungsfragen beigebracht. Sie-

können hier nicht im einzelnen besprochen werden. Aber eine große Abhandlung von W. Körner aus dem Jahre 1874 muß noch erwähnt werden, weil in ihr ein ganz anderes Prinzip der Ortsbestimmung zur Anwendung kam. Körner ging dabei nur von der Gleichwertigkeit der Wasserstoffatome im Benzol aus und argumentierte in folgender Weise: Ein 1,2-Derivat mit gleichen Substituenten kann bei Eintritt eines dritten Substituenten 2 Derivate bilden; unter gleichen Bedingungen entstehen aus einem 1,3-Derivate 3 Triderivate, aus einem 1,4-Derivat aber nur 1. Ist der dritte Substituent mit den beiden andern gleich, so sind 3 der entstehenden Verbindungen identisch. Es werden daher im ganzen aus den 3 Biderivaten 6 Triderivate erhalten, wenn der dritte Substituent von den beiden andern verschieden ist, dagegen nur 3, wenn er mit ihnen identisch ist. Die folgende Darstellung wird das erläutern:



Auf diese Weise stellte Körner für eine beträchtliche Anzahl von Verbindungen die Konstitution fest. — Dasselbe Prinzip hat fast gleichzeitig Peter Griess benutzt, um die Konstitution der drei Phenylendiamine zu bestimmen, und so kam man langsam und mit vieler Arbeit zu denjenigen Ansichten, welche sich schließlich als richtig erwiesen und ihre Gültigkeit behalten haben. Einige Beispiele werden dafür genügen:

	Orthoreihe 1,2	Metareihe 1,3	Parareihe 1,4
$C_6H_4(NO_2)_2$	Orthodinitrobenzol Smp. 117°	Metadinitrobenzol Smp. 90°	Paradinitrobenzol Smp. 172°
$C_6H_4(NH_2)_2$	Orthophenylendiamin Smp. 102°	Metaphenylendiamin Smp. 62°	Paraphenylendiamin Smp. 140°
$C_6H_4 . NO_2 . OH$	Orthonitrophenol Smp. 45°	Metanitrophenol Smp. 96°	Paranitrophenol Smp. 114°
$C_6H_4(OH)_2$	Brenzkatechin	Resorcin	Hydrochinon
$C_6H_4 . NH_2 . COOH$	Anthranilsäure Smp. 145°	Metaamidobenzoesäure Smp. 174°	Paraamidobenzoesäure Smp. 186°
$C_6H_4 . OH . COOH$	Salicylsäure Smp. 159°	Metaoxybenzoesäure Smp. 200°	Paraoxybenzoesäure Smp. 210°
$C_6H_4(COOH)_2$	Phthalsäure	Isophthalsäure	Terephthalsäure.

Die Benzolformel Kekulés brachte den Gedanken zum Ausdruck, daß die sechs Kohlenstoffatome des Benzols zu einem ringförmigen System verbunden sind, und daß die sechs Wasserstoffatome gleichmäßig auf die Kohlenstoffatome verteilt sind. Für die letztere Annahme sprach die Tatsache, daß die Monoderivate nur in einer Modifikation bekannt sind, die Biderivate aber in drei Formen auftreten. Entgegenstehende Angaben haben sich bei sorgfältiger Nachprüfung stets als irrig erwiesen. Auch für höher substituierte Benzole war die Zahl der darstellbaren Verbindungen stets mit der Theorie in Einklang, in dem Sinne, daß sich niemals eine größere Zahl Isomerer darstellen ließ als die Theorie forderte. Für die Gleichwertigkeit der Wasserstoffatome ist schließlich von Ladenburg 1860 ein scharfsinniger experimenteller Beweis geliefert worden, auf den hier aber nur verwiesen werden kann.

Soweit konnte also Kekulés Benzolformel als hinlänglich begründet gelten. Eine andere Frage war aber die nach der gegenseitigen Bindung der Kohlenstoffatome. Kekulé stellte die Hypothese auf, daß sie abwechselnd durch einfache und doppelte Bindung miteinander verkettet sind entsprechend der vereinfachten Formel I. Bald nach Kekulé teilten auch andere Chemiker Ansichten über die Konstitution des Benzols mit. Dewar stellte die Formel II auf, Adolf Claus die beiden Formeln III und IV, von denen er III für die wahrscheinlichere erklärte. Dieselbe Bindung der Kohlenstoffatome, welche die Formel IV ausdrückt, liegt einer Vorstellung zugrunde, die Ladenburg ausgesprochen und verteidigt hat und nach welcher die sechs Kohlenstoffatome in den Ecken eines dreiseitigen Prismas angeordnet sind und jedes mit 3 andern durch eine Affinität verbunden ist, Formel V:



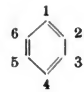
I II III IV V

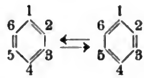
Man überzeugt sich leicht, daß IV und V identisch sind, sofern man, was hier immer vorausgesetzt ist, in den Formeln nur eine Darstellung der gegenseitigen Bindungen der Atome, nicht aber ihrer räumlichen Anordnung erblickt.

Von diesen Formeln trägt II der Gleichwertigkeit der Wasserstoffatome keine Rechnung, sie mußte also ausscheiden. Formel III genügt der Gleichwertigkeit und Symmetrie, aber man wandte gegen sie ein, daß sie nur zwei Biderivate zuläßt, da die Bindungen 1,2 und 1,4 identisch seien. Danach blieben zur Erörterung nur Kekulés Formel I und die Prismenformel V = IV. Für I konnte man die Additionsprodukte der Benzolkörper geltend machen, welche unter Lösung der Doppelbindungen bis 6 Halogen- oder Wasserstoffatome aufnehmen können. Dabei war aber nicht zu vergessen, daß die Additionsfähigkeit des Benzolkerns doch nicht so vollkommen der der ungesättigten Fettkörper entspricht. Die Additionsprodukte des Benzols mit Halogenen bilden sich schwieriger und zerfallen wieder leicht unter Bildung normaler Benzolkörper.

Einen andern Einwand gegen Kekulés Benzolformel erhob

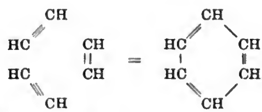
A. L a d e n b u r g. Er suchte zu zeigen, daß diese Formel nicht 3, sondern 4 isomere Biderivate erwarten läßt; die Stellungen 1,2 und 1,6 seien hinsichtlich der Kohlenstoffbindungen nicht identisch, da die beiden Kohlenstoffatome 1,2 doppelt, 1,6 aber nur einfach gebunden seien. — V. M e y e r glaubte diesem Bedenken durch die Erwägung begegnen zu können, daß der in der K e k u l é schen Formel liegende Unterschied zwischen den Stellungen 1,2 und 1,6, welcher nicht durch eine verschiedene Stellung der Atome, sondern nur durch abweichende Anordnung der Kohlenstoffbindungen bedingt wird, zu feiner Natur sei, um eine chemische Verschiedenheit hervorzurufen. — K e k u l é schloß sich dieser Ansicht nicht an, er suchte seine Formel durch eine originelle Betrachtung über das Wesen der Valenz zu stützen. In Anlehnung an die Grundsätze der mechanischen Wärmetheorie führte er die Valenz auf die intramolekularen Bewegungen der Atome zurück. Um dem Gesetze der Atomverkettung Rechnung zu tragen, schloß er, daß die Atombewegung die relative Anordnung der Atome unverändert läßt und daß diese nur Bewegungen um eine mittlere Gleichgewichtslage ausführen. Dabei sollten dann die einzelnen Atome gegeneinander stoßen und als elastische Körper voneinander abprallen. Die Anzahl der Stöße, welche ein Atom in der Zeiteinheit durch andere Atome erfährt, brachte er in Beziehung zu seiner Valenz: in derselben Zeit, in welcher die einwertigen Atome e i n e n Zusammenstoß erleiden, kommen bei gleicher Temperatur die zweiwertigen Atome z w e i m a l, die dreiwertigen Atome d r e i m a l zum Stoß. Zwei Atome des vierwertigen Kohlenstoffs prallen, wenn sie einfach gebunden sind, während der Zeit, in welcher das einwertige Wasserstoffatom seine Bahn einmal zurücklegt, einmal aneinander; sie stoßen aber in derselben Zeit noch mit drei andern Atomen zusammen. Doppelt gebundene Kohlenstoffatome prallen in derselben Zeit zweimal aneinander und erleiden in derselben Zeit nur zwei Stöße durch andere Atome. — Im Benzol stößt nach dieser Auffassung jedes Kohlenstoffatom in der Zeiteinheit einmal mit einem Wasserstoffatom, einmal mit einem und zweimal mit einem zweiten Kohlenstoffatom zusammen. Das Kohlenstoffatom 1 soll im ersten Zeitabschnitt mit 2 zweimal, mit 6 einmal zusammenstoßen, im folgenden umgekehrt. Diesen Wechsel bringt das folgende Schema zum Ausdruck:





Man sieht leicht ein, daß nach dieser „Oszillations-Hypothese“ der Unterschied zwischen den Stellungen 1,2 und 1,6 verschwindet.

Gegen diese Betrachtungsweise wandte sich Ladenburg und bald darauf auch Michaelis, dieser besonders auf Grund physikalischer Bedenken. Trotzdem hat lange Zeit die Kekulésche Formel mit den abwechselnd einfachen und doppelten Bindungen bei den Chemikern in großem Ansehen gestanden. Für diese schien auch die Synthese des Benzols zu sprechen, welche Berthelot im Jahre 1866 durch Überhitzung des Acetylens herbeiführte und welche unter Benutzung von Kekulés Benzolformel einen so eleganten Ausdruck fand:



3 Mol. Acetylen 1 Mol. Benzol.

Daneben wurde aber auch die Ladenburgsche Prismenformel in Betracht gezogen. Man überzeugt sich leicht, daß sie die Isomerie der Benzolderivate und die Bildung der Additionsprodukte ebenso befriedigend erklärte wie die Formel Kekulés. Dasselbe galt von der Benzolbildung aus Acetylen und der Entstehung des Mesitylens aus Aceton. Später wurde durch Brühl das Lichtbrechungsvermögen und durch Julius Thomsen die Verbrennungswärme der Benzolderivate zur Entscheidung zwischen den beiden Formeln herangezogen; da aber beide zu entgegengesetzten Ergebnissen gelangten, konnte man aus diesen keinen bestimmten Schluß ziehen. — Im Jahre 1880 machte Barth die Beobachtung, daß durch Einwirkung von salpetriger Säure auf ein wahres Benzolderivat, das Brenzkatechin, eine als Carboxytartronsäure bezeichnete Verbindung $HO.C(COOH)_3$ entsteht, welche nach dieser Formulierung ein Kohlenstoffatom in Ver-

bindung mit drei andern enthalten würde, was für die Prismenformel und gegen die Formel Kekulés geltend gemacht wurde. Kekulé führte aber alsbald den Nachweis, daß die vermeintliche Carboxytartronsäure in Wahrheit Dioxyweinsäure, COOH. CO.CO.COOH ist, womit dieser Einwand gegen seine Formel widerlegt war. — Endlich sei auch noch ein Einwand gegen die Prismenformel erwähnt. Nach dieser würde das Benzol aus zwei miteinander verbundenen dreigliedrigen Kohlenstoffringen bestehen, während damals Victor Meyer die Ansicht vertrat, daß solche Ringsysteme nicht existenzfähig seien. Da aber später Verbindungen mit dreigliedrigen Kohlenstoffringen bekannt wurden, konnte diesem Einwand eine entscheidende Bedeutung nicht beigemessen werden.

Die Prismenformel ist schließlich durch eine klassische Untersuchung Baeyers bestimmt widerlegt worden. Dieser hat aber der Kekuléschen Formel noch eine andere gegenübergestellt, welche zu mehrfacher experimenteller Prüfung Veranlassung gab. Da diese Untersuchungen der neueren, z. T. der neuesten Zeit angehören, so ist erst später darüber zu berichten.

Peter Griess wurde am 6. September 1829 in dem Dörfchen Kirchhosbach am Fuße des Meißners bei Kassel geboren. Sein Vater war Landwirt und zugleich der Schmied des Dorfes, und der Sohn in seinem äußeren Wesen ein richtiger Bauerjunge. Er kam aber auf die Gewerbeschule nach Kassel, dann auf die Universität Jena, dann nach Marburg, wo er hauptsächlich unter Zeller und Waitz philosophische Studien machte. Nach einem kurzen Aufenthalte in München kam er wieder nach Marburg zurück. Hier führte er längere Zeit ein übermütiges Studentenleben und wandte sich erst spät unter Kolbe ernsthaften chemischen Studien zu. In dessen Laboratorium machte er 1858 die Entdeckung der Diazoverbindungen, aus welcher alle seine weiteren wissenschaftlichen Arbeiten hervorgingen. — In demselben Jahre siedelte er als Hofmanns Assistent nach London über, wo er eine sehr erfolgreiche wissenschaftliche Tätigkeit entwickelte. Mit Anfang des Jahres 1862 trat er als Chemiker in die Brauerei von Allsop and Sons in Burton on Trent, in welcher Stellung er bis zu seinem plötzlichen Tode am 30. August 1888 verblieb. Obwohl dieses Amt ihm weitgehende Pflichten auferlegte, die der frühere flotte Student gewissenhaft erfüllte, fand er auch in Burton noch Zeit zu erfolgreicher rein wissenschaftlicher Arbeit.

Griess hat die Diazoverbindungen nicht nur entdeckt, er hat auch ihre mannigfaltigen Umsetzungen so weitgehend studiert, daß für andere nur wenig übrig blieb. Er entdeckte die Diazoamidoverbindungen, die Diazoperbromide und die Diazoimide, sowie die Einführung von Substituenten in den Benzolkern durch die Diazoreaktion. Auch eine große Zahl von Azofarbstoffen hat er dargestellt, aber „er war kein glücklicher Erfinder". Die Technik hat sich seiner Reaktion in beispiellos erfolgreicher Weise bemächtigt, aber „andere ernteten, wo er gepflügt hatte". (Caro.) Als er endlich gemeinsam mit seinem Freunde Duisberg in den substantiven „Sulfonazurinen" einen technischen Erfolg erzielt hatte, machte der Tod seinem arbeitsamen Leben ein Ende. — Unter seinen wissenschaftlichen Untersuchungen über Azofarbstoffe ist besonders das von ihm aufgestellte „Chrysoidingesetz" zu erwähnen, nach dem nur solche Diamine, Dioxy- und Amidooxybenzole der direkten Kuppelung fähig sind, welche die NH_2- oder OH-Gruppen in der Metastellung enthalten. Auch hat er viele Konstitutionsbestimmungen durch hydrierende Spaltung ausgeführt. — Der ausgezeichnete Experimentator war aber weniger stark in der Theorie. Dem Diazobenzol erteilte er die Formel $C_6H_4N_2$, wonach es ein Biderivat des Benzols wäre, was mit allen seinen Umsetzungen im Widerspruch ist. Seine irrige Ansicht ist von Kekulé durch die richtige ersetzt worden.

Griess war im Verkehr mit Fernerstehenden zurückhaltend, zu seinen Freunden aber warmherzig und hilfsbereit. In seiner langen, mehr als flotten Studentenzeit hatte er eine Schuldenlast angehäuft, zu deren Abtragung der gutherzige Vater mit schwerem Herzen einen Teil seines Grundbesitzes veräußern mußte. Als aber Griess in Burton zu reichlichem Einkommen gelangte, war es ihm eine Freude, dem Vater die Mittel zum Rückkauf der veräußerten Äcker zur Verfügung zu stellen.

Adolf Baeyer wurde am 31. Oktober 1835 als Sohn des Hauptmanns Johann Jacob Baeyer, des späteren Generals und Chefs der europäischen Gradmessung zu Berlin, geboren. Sein Großvater mütterlicherseits war der Kriminalgerichtsdirektor Eduard Hitzig, sein Onkel der Kunsthistoriker Franz Kugler. Der Großvater Hitzig, der Biograph von Zacharias Werner, E. T. A. Hofmann und Chamisso, war der Mittelpunkt

des literarischen Lebens im damaligen Berlin; im Hause des Vaters verkehrten die jungen Dichter Paul Heyse, Geibel und Fontane, deren erster ein Vetter Baeyers war. Dieser aber blieb von dem im elterlichen Hause herrschenden literarischen Einfluß unberührt und wandte sich schon früh den Erscheinungen der Natur zu: als zwölfjähriger Junge machte er seine erste chemische Entdeckung, das Doppelsalz $CuCO_3 . Na_2CO_3 . 3 H_2O$, welches einige Jahre darauf von anderer Seite beschrieben wurde. — 1856 kam er nach Heidelberg zu Bunsen, wo er aber sehr bald in das Laboratorium des damaligen Privatdozenten August Kekulé übertrat; er folgte ihm 1858 nach Gent. 1864 habilitierte er sich in Berlin, 1866 wurde er daselbst außerordentlicher Professor an der Universität und zugleich Lehrer der Chemie an der Gewerbeakademie. 1871 wurde er als Ordinarius an die neu begründete Universität Straßburg berufen, 1873 als Nachfolger Liebigs nach München. Hier erhielt er später den erblichen Adel und schließlich den Titel Exzellenz. — 1905 wurde ihm der Nobelpreis für Chemie verliehen. — Baeyers Forschertätigkeit war eine grundlegende auf den verschiedensten Gebieten der organischen Chemie, sie erstreckte sich auf etwa sechzig Jahre und versiegte erst im höchsten Alter — am 20. August 1917 ist er im 82. Lebensjahre friedlich eingeschlafen.

Bisher wurde nur das Eingreifen Baeyers in die Erörterungen über die Struktur- und die Benzoltheorie in deren Anfangsstadium kurz berührt. Zu seinen Jugendarbeiten gehören noch die im Anschluß an Bunsens Kakodylarbeit ausgeführten Untersuchungen über organische Arsenverbindungen. Seinen weitverzweigten Arbeiten auf anderen Gebieten werden wir noch oft begegnen; hier sei nur andeutungsweise darauf hingewiesen: die Harnsäuregruppe, die Mellitsäure, die Entdeckung der Phthaleine. Seine monumentale Arbeit über den Indigo hat die Konstitution dieses wichtigen Farbstoffs aufgeklärt und seine technische Synthese ermöglicht. Diese Untersuchungen führten ihn auch zur Aufstellung seiner Spannungstheorie. Dann seine Arbeiten über die hydroaromatischen Verbindungen, die Terpene und Kampferarten und die Konstitution des Benzols; Peroxyde und Oxoniumverbindungen — die nachdrückliche Betonung des vierwertigen Sauerstoffs ist auch für die anorganische Chemie von Wichtigkeit geworden.

Adolf Baeyer war eine vornehme Natur. Seine hohe Gestalt und seine feinen Gesichtszüge, verbunden mit einem gütigen und zugleich zurückhaltenden Wesen, gaben seiner Erscheinung einen ganz besonderen Reiz. Als Lehrer war er groß, nicht durch viele Worte, sondern durch sein Beispiel und seinen Rat bei den Arbeiten seiner Schüler. Dabei war ihm aber Hauptaufgabe des Unterrichts die Erziehung zur Selbständigkeit. Er sagte einmal zu mir: „Ich werfe die Leute ins Wasser, schwimmen müssen sie dann selber." Nach Liebig hat keiner eine Schule hervorragender Forscher und Lehrer begründet wie er. Ich nenne hier nur die Namen Graebe, Liebermann, Victor Meyer, Emil und Otto Fischer, Curtius, Knorr, Buchner, Königs, Friedlaender, Bamberger, Claisen, K. A. Hofmann, v. Pechmann, W. H. Perkin jun., Thiele, Willstätter. Baeyers zurückhaltendes Wesen wurde von manchen für Stolz gehalten, aber nichts lag ihm ferner als das. Vielmehr war er stets hilfsbereit, und wem er einmal seine Zuneigung geschenkt hatte, dem bewährte er sie mit Rat und Tat. — Seine Eigenart als Forscher hat er selbst durch den folgenden Ausspruch charakterisiert, der sozusagen als sein wissenschaftliches Glaubensbekenntnis erscheint: „In der Regel habe ich einen Versuch nicht angestellt um zu sehen, ob ich recht hatte, sondern weil der Körper und das Verhalten des Körpers an und für sich mich interessierte. Daher rührt auch meine Gleichgültigkeit gegen eine bestimmte Theorie." Das hinderte ihn aber nicht an der Aufstellung seiner Spannungstheorie und der Durchführung seiner klassischen Untersuchungen über die Benzoltheorie.

Zu Baeyers 70. Geburtstage wurden seine gesammelten Abhandlungen von seinen Freunden in zwei starken Bänden herausgegeben (Braunschweig 1905), welchen er selbst höchst interessante Erinnerungen aus seinem Leben vorangestellt hat.

Rudolf Fittig wurde am 6. Dezember 1835 in Hamburg geboren. Sein Vater war Vorsteher einer Privatschule und die Verhältnisse in dem kinderreichen Hause sehr bescheiden, so daß der Sohn schon mit 16 Jahren durch Unterrichtgeben mitverdienen mußte. 1856 begann er, unterstützt von Stipendien, auf der Universität Göttingen das Studium der Naturwissenschaften, in der Absicht, Lehrer zu werden. Sehr bald aber wandte er sich auf den Rat eines väterlichen Freundes, der ihn auch mit Geldmitteln unterstützte,

ganz der Chemie zu. Seine ersten organisch-chemischen Studien machte er unter Limpricht, der damals Wöhlers erster Assistent war und bei dem er eine Art Privatassistent wurde. Schon im Oktober 1858, nach fünfsemestrigem Studium, promovierte er mit einer Arbeit über das Aceton, und bald darauf machte ihn Wöhler zu seinem Vorlesungsassistenten. Als dann Limpricht 1860 Göttingen verließ, wurde er dessen Nachfolger. Gleichzeitig kam F. Beilstein, der schon früher in Göttingen gewesen war, wieder dahin zurück, und beide Männer schlossen herzliche Freundschaft miteinander. In demselben Jahre habilitierte sich Fittig, 1866 wurde er außerordentlicher Professor; 1870 ging er als Nachfolger Streckers nach Tübingen, 1876 als Nachfolger Baeyers nach Straßburg. Hier wirkte er bis zu seinem Rücktritt im Jahre 1902. Der noch rüstige Mann beschäftigte sich nun hauptsächlich mit Gartenbau und Photochemie, in der Photographie brachte er es zu mehr als routinierter Fertigkeit. Wie bei manchem sehr erfolgreichen Forscher trat wohl bei ihm im Alter eine Erschöpfung ein, welche zu einem völligen Wechsel der Tätigkeit nötigte. Am 19. November 1910 ist er, kurz vor Vollendung des 75. Lebensjahres, gestorben.

Fittigs Arbeitsgebiet war die organische Chemie. In seiner eben erwähnten Arbeit über das Aceton entdeckte er das Pinakolin. Seine Untersuchung über die Oxydation des Mesitylens, welche zur Erkenntnis dieses Kohlenwasserstoffs als Trimethylbenzol führte, wurde schon erwähnt. — Von grundlegender Bedeutung war die von ihm aufgefundene Synthese der Homologen des Benzols durch Einwirkung von Natrium auf das Gemisch eines aromatischen Halogenderivates mit einem Halogenalkyl, eine Übertragung der Wurtzschen Reaktion von der aliphatischen in die aromatische Reihe. Hierdurch wurde Toluol als Methylbenzol, die Xylole als Dimethylbenzole, das Steinkohlencumol als Gemisch von Mesitylen und Pseudocumol erkannt. Die Verschiedenheit des synthetisch dargestellten Äthylbenzols von den mit ihm isomeren Xylolen wurde durch die Oxydation der letzteren zu den zweibasischen Phthalsäuren, des ersten zu der einbasischen Benzoesäure klargelegt. Bei der Untersuchung des Mesitylens wurde u. a. die Isophthalsäure und das Metaxylol entdeckt. — Die Beschäftigung mit dem Steinkohlenteer führte Fittig, gleichzeitig mit Graebe und Glaser, zur Entdeckung des Phenan-

threns, sowie des Fluoranthens, welches ebenfalls gleichzeitig Guido Goldschmiedt aus dem Stuppfett von Idria isolierte. — Für das durch Oxydation des Phenanthrens erhaltene Phenanthrenchinon hatte Fittig die noch heute gebrauchte Diketon-Formel aufgestellt, und da er, sowie Zincke auch das Anthrachinon als ein Diketon betrachtete, so erklärte er gegenüber der Graebeschen Superoxydformel auch das Benzochinon für ein Diketon. Er wurde so der Urheber der heute neben der Superoxydformel geltenden Diketonformel der wahren Chinone. — In einer kleineren Arbeit über die Dehydroschleimsäure begründet er u. a. die heutige Strukturformel der Glykose.

Mit dem Jahre 1869 begann Fittig eine umfassende Untersuchungsreihe über ungesättigte Säuren, welche wohl von dem Wunsche veranlaßt wurde, die Isomerie der Fumar- und Maleinsäure strukturchemisch zu erklären. Sie nahm ihren Ursprung von einer Arbeit über das Piperin und seine Spaltungsprodukte Piperinsäure und Piperidin, erstreckte sich aber auf eine große Anzahl anderer Körper. Im Zusammenhang hiermit stand die Entdeckung und eingehende Untersuchung der Laktone; desgl. die mit Hugo Erdmann ausgeführte Überführung der Phenylisocrotonsäure in α-Naphthol.

Von literarischen Arbeiten Fittigs ist zu erwähnen die Neubearbeitung der Wöhlerschen Grundrisse der anorganischen und organischen Chemie und die gemeinsam mit Beilstein und Hübner 1865—1871 herausgegebene Zeitschrift für Chemie.

Fittigs Arbeiten sind durch große Gewissenhaftigkeit ausgezeichnet, die Hauptsache waren ihm immer die Tatsachen, zu deren Sicherstellung er keine Mühe scheute. Zugleich war er ein großer Freund vom Reisen und für die Schönheiten der Kunst und Literatur sehr empfänglich. Im Verkehr mit Menschen war er ziemlich verschlossen, so daß wohl nur wenige ihm nahe getreten sind. Darüber äußert sich Fichter in einem ausführlichen Nachrufe:[51b]) „Unter der undurchdringlichen Hülle loderte indes das Feuer eines leidenschaftlichen Jünglingsherzens, und gewaltige Gefühlsstürme durchbrausten die scheinbar so fest gepanzerte Brust. Der Schleier, den er selbst über sein Innenleben breitete, soll nicht gehoben

[51b]) Ber. d. Deutsch. chem. Gesellsch. **44**, 1339 [1911].

werden; das Heiligtum einer starken und fast übermächtig empfindenden Mannesseele bleibe unentweiht."

Carl Graebe[51c]) geboren am 24. Februar 1841 in Frankfurt a. M., promovierte 1862 in Heidelberg und war während drei Semestern Vorlesungsassistent bei Bunsen. 1865 trat er in Baeyers Laboratorium in Berlin ein, wo er nach einem Semester Unterrichtsassistent wurde, und in dem er vier Jahre blieb. 1869 habilitierte er sich in Leipzig, 1870 wurde er ordentlicher Professor der Chemie in Königsberg, 1878 in Genf. Seit 1906 lebt er als Privatmann in seiner Vaterstadt Frankfurt. Seine Mußestunden benutzte er zur Bearbeitung einer eingehenden Geschichte der organischen Chemie, welche überall auf die Quellen zurückgeht, und deren erster Band 1920 in Berlin erschienen ist.

Nachdem Graebe schon einige wertvolle Experimentalarbeiten ausgeführt hatte, erschien 1867 und 68 seine große Arbeit über die Chinone, durch welche er die Natur dieser Körper aufklärte und mit einem Schlage in die erste Reihe der Forscher auf dem Gebiete der organischen Chemie trat. Im Zusammenhang damit stand die mit C. Liebermann in Baeyers Laboratorium ausgeführte Untersuchung über das Alizarin, durch welche dieser, früher für ein Naphthalinderivat gehaltene Körper als Abkömmling des Anthracens erkannt wurde; schon 1869 gelang beiden Forschern seine Synthese aus dem Anthracen des Steinkohlenteers. Damit war die Grundlage für die Industrie des künstlichen Alizarins geschaffen, welche im Laufe eines Jahrzehnts den Krapp aus seiner Jahrtausende lang behaupteten Stellung in der Färberei verdrängte. Im Anschluß an die Alizarinarbeit hat Graebe, gleichfalls gemeinsam mit Liebermann, Betrachtungen über den Zusammenhang von Farbe und Konstitution organischer Verbindungen angestellt; sie bildeten den Ausgangspunkt für die später von O. N. Witt entwickelte Chromophor-Theorie.

Graebe hat auch auf andern Gebieten der organischen Chemie ausgezeichnete Arbeiten geliefert. Seine Arbeit über das Naphthalin, in welcher er den scharfsinnigen experimentellen Beweis für die Richtigkeit der Erlenmeyerschen Naphthalinformel geführt hat, wurde bereits erwähnt. Ebenso die 1873 ge-

[51c]) Vergl. das Vorwort.

meinsam mit Glaser gemachte Entdeckung des Phenanthrens, das sie beim Durchleiten von Toluol durch eine glühende Röhre synthetisch erhielten; denselben Kohlenwasserstoff haben gleichzeitig Fittig und Ostermeyer aus dem Steinkohlenteer isoliert. Auch das Pyren ist von Graebe eingehend untersucht worden. — Gemeinsam mit Caro fand er das Akridin im Rohanthracen auf. Auch die organischen Farbstoffe hat er noch mehrfach bearbeitet, so mit Caro die Rosolsäure, ferner das Euxanthon, Auramin, Galloflavin; vor allem aber das Alizarinblau, das er als ein Dioxyanthrachinonchinolin charakterisierte zu einer Zeit, da die Skraupsche Chinolinsynthese noch nicht gemacht war.

Carl Liebermann wurde am 23. Februar 1842 in Berlin als Sohn des dortigen Kattundruckereibesitzers Benjamin Liebermann geboren. Er studierte in Heidelberg unter Bunsen, dann in Berlin, wo er in Baeyers Laboratorium die ersten tiefer gehenden organisch-chemischen Anregungen empfing. Hier promovierte er 1865. Auf Wunsch des Vaters war er dann einige Zeit als praktischer Kolorist in der Kattundruckerei tätig, gab aber im Herbst 1867 diese Laufbahn auf und siedelte wieder in das Laboratorium seines verehrten Lehrers Baeyer über. 1869 wurde er als Nachfolger Graebes Baeyers Assistent und habilitierte sich an der Gewerbeakademie, 1870 auch an der Universität. Als 1872 Baeyer nach Straßburg ging, wurde Liebermann die Leitung des Laboratoriums zunächst provisorisch und nach einem Jahre endgültig übertragen, womit er ordentlicher Professor an der Gewerbeakademie wurde. Er machte die Umwandlung der Gewerbeakademie in die technische Hochschule mit, deren organisch-chemisches Laboratorium er bis zu seinem Rücktritt im Jahre 1914 geleitet hat. Am 28. Dezember desselben Jahres machte eine plötzliche Erkrankung seinem rastlos tätigen Leben ein Ende.

In weitesten Kreisen wurde Liebermann gemeinsam mit Graebe durch die Synthese des Alizarins bekannt. Daran schlossen sich zahlreiche weitere Arbeiten über Anthracen- und Anthrachinon-Derivate. Die gleichfalls gemeinsam mit Graebe angestellten Betrachtungen über die Ursache der Färbung organischer Verbindungen wurden schon erwähnt. Mit v. Kostanecki stellte er eine Theorie der Beizenfärbung auf, wonach diese Fähigkeit bei den Oxyanthrachinonen an die „Alizarin-

stellung“ 1,2 zweier Hydroxylgruppen geknüpft ist. Spätere Erfahrungen zeigten, daß diese Regel sich nicht ganz streng durchführen ließ, im wesentlichen aber erwies sie sich als zutreffend und hat jedenfalls dem Farbenchemiker gute Dienste geleistet. — Auch sonst hat sich Liebermann vielfach mit natürlichen Farbstoffen beschäftigt, vor allem mit der Cochenille, deren Farbstoff, die Carminsäure er bis zu einem gewissen Grade enträtselt hat. Von theoretischer und praktischer Wichtigkeit sind ferner seine in Gemeinschaft mit F. Giesel ausgeführten Untersuchungen über die Basen der Cocablätter, welche zu einer sehr wesentlichen Verbesserung der technischen Cocain-Gewinnung geführt haben. Eine Frucht dieser Arbeiten war auch die Auffindung isomerer und polymerer Zimtsäuren. — Im übrigen hat Liebermann eine große Zahl von Arbeiten geliefert, welche sich auf die verschiedensten Gebiete der organischen Chemie erstrecken und ebenso durch Scharfsinn wie durch peinliche Gewissenhaftigkeit ausgezeichnet sind.

Albert Ladenburg wurde am 2. Juil 1842 zu Mannheim geboren. Er entstammte einer reichen und angesehenen Bankiers-Familie; sein Vater war Rechtsanwalt. Im elterlichen Hause wurde viel und gute Musik gemacht, es verkehrten dort zahlreiche Künstler, so die durch innige Freundschaft verbundene Clara Schumann, Brahms, Joachim; er selbst war ein vorzüglicher Klavierspieler, und die Musik begleitete ihn durch sein ganzes Leben. 1860 ging er nach Heidelberg, um Mathematik zu studieren, wandte sich aber bald unter dem Einfluß Bunsens der Chemie zu. Nach einem kurzen Aufenthalt in Berlin kehrte er nach Heidelberg zurück, wo er 1863 promovierte. 1865 ging er zu Kekulé nach Gent, auf dessen Rat er sich aber noch im selben Jahre nach Paris begab, wo er in Wurtz' Laboratorium vor allem mit Friedel in nähere Beziehung trat, mit dem er eine Reihe von Arbeiten über organische Siliciumverbindungen ausführte. Der deutsch-französische Krieg hat beide einander politisch entfremdet, was aber ihr freundschaftliches Verhältnis nicht zerstören konnte: wie denn Ladenburg auch sonst sich seines Aufenthaltes in Paris stets gern erinnert hat. 1867 kehrte er nach Deutschland zurück und habilitierte sich 1868 in Heidelberg. Hier richtete er sich ein Privatlaboratorium ein. 1873 wurde er außerordentlicher Professor, folgte aber im gleichen Jahre einem Rufe als Ordinarius nach

Kiel; 1889 ging er in gleicher Eigenschaft nach Breslau. Als er mit richtigem Blick die Bedeutung der physikalischen Chemie erkannte, berief er 1899 F. W. Küster als Vertreter dieses Faches und Abteilungsvorsteher an das von ihm umgebaute chemische Institut. 1900 begründete er in Breslau eine chemische Gesellschaft. — Im Jahre 1904 erkrankte er an einer schmerzhaften, eiternden Fußwunde, die eine Amputation des rechten Beins zur Folge hatte. Auch sonst stellten sich sehr unangenehme Altersbeschwerden bei ihm ein, wozu noch 1908 der Schmerz um den Verlust seines ältesten Sohnes Erich, der in Berlin bereits Privatdozent der Physik war, und 1909 der Tod seiner Frau kam. All das hatte seine Kraft gebrochen und veranlaßte ihn in demselben Jahre die Bürde des Amtes abzulegen. Er starb am 15. August 1911.

Ladenburg hat zahlreiche und wichtige Arbeiten auf dem Gebiete der organischen Chemie ausgeführt. Von den z. T. gemeinsam mit Friedel dargestellten Siliciumverbindungen seien erwähnt: Siliciumchloroform $SiCl_3H$, Siliciumameisensäureanhydrid $Si_2O_3H_2$, Silicooxalsäure $H_2Si_2O_4$, Silicopropionsäure $CH_3 . CH_2 . SiOOH$. In der Zusammensetzung sind sie den entsprechenden Kohlenstoffverbindungen analog, aber ihr Verhalten ist ein ganz anderes. — Um die Benzoltheorie machte er sich besonders verdient durch den experimentellen Beweis der Gleichartigkeit der Kernwasserstoffatome und der symmetrischen Konstitution des Mesitylens. Die Aufstellung der Prismenformel wurde schon erwähnt. — Mit dem Jahre 1879 beginnt eine lange Reihe von Untersuchungen über Alkaloide. Sie beginnen mit dem Atropin; das von ihm dargestellte Homatropin hat Eingang in die Augenheilkunde gefunden. Weiter seien noch erwähnt das Putrescin, Cadaverin, Piperazin, Pyrrolidin und Piperidin. Zur Darstellung der letzteren arbeitete er seine Hydrierungsmethode mittels Alkohol und Natrium aus. — Er stellte das Coniin synthetisch dar und spaltete es in seine aktiven Komponenten. Dabei beschäftigten ihn auch eingehend die Erscheinungen der Racemie. — Auf anorganischem Gebiete sind zu erwähnen seine Arbeiten über Ozon, das er mit flüssiger Luft von dem größten Teile des beigemengten Sauerstoffs befreite, und eine neue Atomgewichtsbestimmung des Jods, die aber dessen abnorme Stellung im periodischen Systeme nicht beseitigte.

Von literarischen Arbeiten ist zu erwähnen die Herausgabe seines dreizehnbändigen Handwörterbuches der Chemie; Vorträge über die Entwickelungsgeschichte der Chemie von Lavoisier bis zur Gegenwart (letzte Auflage 1907); populäre naturwissenschaftliche Vorträge.

Ladenburg trat für seine Überzeugungen kräftig ein; da dies aber nicht selten in sehr persönlicher Weise geschah, so hatte er, oft durch eigene Schuld, manchen leidenschaftlichen Gegner. Ein von ihm 1903 auf der Naturforscherversammlung in Kassel gehaltener Vortrag über den Einfluß der Naturwissenschaft auf die Weltanschauung zog ihm wegen seiner materialistischen Tendenz manchen, gewiß nicht begründeten Tadel zu.

Ludwig Barth v. Barthenau wurde am 17. Januar 1839 zu Roveredo in Südtirol geboren. Er besuchte die Elementarschule in Bregenz; dann das Gymnasium in Innsbruck, wohin sein Vater als Statthaltereirat versetzt worden war. 1856 begann er hier das Studium der Chemie unter Hlasiwetz, und schon 1858 veröffentlichte er eine kleine Notiz über Campholsäure. Im Kriegsjahr 1859 trat er in eine freiwillige akademische Schützenkompagnie ein, kam aber nicht ins Feuer, und nach dem unglücklichen Ausgang des Feldzuges kehrte er in die Heimat zurück. Darauf ging er nach München, erkrankte hier aber schwer und wandte sich bald wieder nach Innsbruck, wo er schon 1860 promovierte und sich bald darauf für analytische Chemie, mit besonderer Berücksichtigung giftiger Verbindungen, habilitierte. Um für letzteren Zweck gründlich vorbereitet zu sein, hatte er auch anatomische Studien am Seziertisch betrieben. — Er beteiligte sich nun an den Arbeiten seines Lehrers Hlasiwetz über das Verhalten der Harze gegen schmelzendes Kali, wobei sie u. a., wie schon erwähnt, das Resorcin entdeckten. — Mit seinem Freunde Pfaundler unternahm er eine hypsometrische und orographische Bearbeitung der Stubaier Gebirgsgruppe, deren Ergebnisse 1865 veröffentlicht wurden — für einen Chemiker gewiß eine seltene Betätigung, zu der ihn nur seine genaue, durch viele Hochwanderungen erworbene Kenntnis des Gebirges befähigte. — 1864 wurde er Assistent von Hlasiwetz. 1866 zog er als Offizier der freiwilligen Schützenkompagnie wieder ins Feld, aber auch diesmal kam er nicht ins Gefecht. Energie, Umsicht und uneigennützige Fürsorge für seine Leute brachten ihm bei diesen den Namen „Zug-

vater" ein. Im August 1867 übernahm er das durch Hlasiwetz' Berufung nach Wien erledigte Ordinariat für allgemeine Chemie in Innsbruck. Im August 1876 wurde er dann, wieder als Nachfolger von Hlasiwetz, an die Universität Wien berufen, kurz nach dem Tode seiner Gattin, der treuen Gefährtin seines Lebens und seiner Bergfahrten. Die Trennung von den heimischen Bergen wurde ihm sehr schwer, allmählich aber lebte er sich auch in Wien ein, wo er besonders mit dem Physiker Loschmidt, dem Pflanzenphysiologen Wiesner, vor allem aber mit seinem nächsten Kollegen Lieben freundschaftlichen Verkehr hatte. Die Oster- und Sommerferien aber verbrachte er immer in Tirol. — Mit den Jahren entwickelte sich bei ihm ein schweres Herzleiden, zu dem später noch ein beginnender Star trat, der ihm das Lesen fast unmöglich machte. Gegen beide Übel kämpfte er mit eiserner Energie an, endlich aber erlag er. Am 13. Juni 1890 befiel ihn während einer Prüfung ein Unwohlsein, und am 3. August 1890 wurde er durch den Tod von seinem qualvollen Leiden erlöst.

Barth war eine reckenhafte Gestalt von außergewöhnlichen Dimensionen. Er war Turner, Fechter, Reiter, Tänzer, Schlittschuhläufer, ein leidenschaftlicher Schwimmer, vor allem aber ein gewaltiger Nimrod. Auf seinen Wanderungen mit Büchse und Bergstock hat er manchen Gemsbock erlegt. Bei heftigem Temperament war er von weichem und zugleich heiterem Gemüt. „Ein angeschossenes Stück Wild, dem nicht rasch genug der Gnadenschuß gegeben werden konnte, verdüsterte seine Stirn, und über die Schnurren von Wilhelm Busch konnte er sich freuen wie ein Knabe."

Barths wissenschaftliche Arbeiten wurden zunächst von seinem Lehrer Hlasiwetz beeinflußt, die von ihm übernommene Kalischmelze handhabte er mit seltener Sicherheit. Bei dieser Operation hat man bekanntlich mehrmals Umlagerungen beobachtet und sie deshalb als untauglich für Konstitutionsbestimmungen bezeichnet. Barth war anderer Meinung. „Wohl ist sie brauchbar," sagte er, „doch muß man sie auch zu brauchen verstehen." — Im Verlaufe dieser Arbeiten wurde er auf die unerwartete Tatsache aufmerksam, daß oft ein wesentlicher Unterschied zwischen der Wirkung der Kali- und der der Natronschmelze besteht. Letztere wirkt auf Benzolderivate nicht selten oxydierend ein. So erhielt er gemeinsam mit Schreder aus Resorcin 60—70 pCt. Phloroglucin, aus Hydrochinon das bis dahin unbekannte dritte

Trioxybenzol, das wegen dieser Bildung den Namen Oxyhydrochinon erhielt. Auf die weiteren zahlreichen Anwendungen der Alkalischmelze zur Bearbeitung von Fragen der Benzolchemie durch Barth kann ich hier nicht eingehen. — Von seinen sonstigen Arbeiten wurden seine Versuche über die Einwirkung von salpetriger Säure auf Brenzkatechin schon früher erwähnt. Er glaubte daraus einen Schluß zu Gunsten der Prismenformel des Benzols ziehen zu können, dessen Berechtigung aber von Kekulé widerlegt wurde. — Von großem Interesse war eine Untersuchung von Barth und Senhofer über die Einwirkung wasserentziehender Mittel auf m-Oxybenzoesäure. Sie erhielten dabei eine Substanz von der Zusammensetzung eines Dioxyanthrachinons, die sie Anthraflavon nannten. Später zeigten dann Schunck und Römer, daß das Anthraflavon ein Gemisch der drei, in diesem Falle möglichen Dioxyanthrachinone ist: Anthraflavin,[52]) Anthrarufin und Metabenzdioxyanthrachinon. — Von Barths sonstigen Experimentalarbeiten erwähne ich noch seine Untersuchung des Tyrosins, das er durch Kalischmelze in Ammoniak, Essigsäure und p-Oxybenzoesäure spaltete. Hierdurch wurde das Tyrosin als p-Oxyphenylalanin charakterisiert, während es früher für ein Derivat der Salicylsäure angesehen wurde.

In seinen späteren Lebensjahren hat Barth seine Sachkenntnis auch in den Dienst der öffentlichen Gesundheitspflege gestellt. Seit 1885 war er Mitglied des obersten Sanitätsrates; als solcher hat er eine große Anzahl von Berichten verfaßt, die z. T. mühevolle Versuche erforderten. Hervorragenden Anteil hatte er auch an der Bearbeitung einer neuen Auflage der österreichischen Pharmakopöe. — Als Mitglied der wiener Akademie veranlaßte er die Herausgabe der Monatshefte für Chemie, eine Sonderausgabe der chemischen Abhandlungen aus den Sitzungberichten der Akademie.

Victor Meyer, geboren am 8. September 1848 zu Berlin als Sohn des Fabrikbesitzers Jacques Meyer. Ein frühreifes

---

[52]) Die noch immer übliche Bezeichnung Anthraflavinsäure und Isoanthraflavinsäure ist unberechtigt gegenüber den Namen Alizarin, Chinizarin, Purpurin etc. Auch den Namen Metabenzdioxyanthrachinon sollte man endlich durch einen handlicheren ersetzen, z. B. Isoanthrarufin.

Kind, bezog er 1865 die Universität Berlin und ging im Herbst desselben Jahres nach Heidelberg, wo er schon 1867 promovierte. Er war dann ein Jahr lang Bunsens Assistent, worauf er wieder nach Berlin kam, um im Laboratorium der Gewerbeakademie bei Baeyer organisch-chemisch zu arbeiten. Hier schloß er sich eng an Graebe und Liebermann an, vor allem aber erwarb er das für ihn kostbarste Gut: die Freundschaft Adolf Baeyers. Auch seine ersten selbständigen Forscherarbeiten sind hier entstanden. — 1871 kam er als außerordentlicher Professor und Assistent Fehlings nach Stuttgart, 1872 als ordentlicher Professor der Chemie an das eidgenössische Polytechnikum in Zürich. 1885 folgte er einem Rufe als Nachfolger Hübners auf den Lehrstuhl Wöhlers nach Göttingen, 1889 als Nachfolger Bunsens nach Heidelberg. — Victor Meyer war eine glückliche Natur, von allen, die mit ihm in Berührung kamen, geliebt, ein begeisterter und begeisternder Lehrer. Aber er hatte ein zartes, leicht verletztes Nervensystem, das ihm häufig schwere Neuralgien zuzog, und als sich diese zur Unerträglichkeit steigerten, und ihm selbst wohl die Furcht vor geistiger Umnachtung aufstieg, da machte er am 8. August 1897 seinem Leben mittels Blausäure ein Ende.

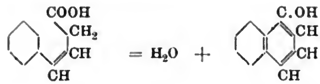
V. Meyers erste größere Arbeiten bezogen sich auf die Konstitutionsbestimmungen in der Benzolreihe, sie wurden z. T. im Vorstehenden erwähnt. Die Überführung von Sulfosäuren in die entsprechenden Carbonsäuren durch Verschmelzen mit ameisensaurem Natrium rührt von ihm her. — In Stuttgart entdeckte er die Nitroverbindungen der Fettreihe mit ihren so höchst charakteristischen Reaktionen. Später untersuchte er vielfach die Nitrosoverbindungen und entdeckte die Oxime der Aldehyde und Ketone. Im Verlauf dieser Arbeiten wurde er auch mit der Isomerie der Oxime bekannt, welche durch die Hantzsch-Wernersche Theorie ihre stereochemische Erklärung gefunden hat. Von weiteren organisch-chemischen Arbeiten seien noch erwähnt: die über die negative Natur organischer Radikale, über fettaromatische Azokörper und über sterische Hinderung, auf welche er zuerst durch sein Estergesetz hingewiesen hat. Ferner die Entdeckung der Jodo-, Jodoso- und Jodoniumverbindungen, deren letzte durch ihre Ähnlichkeit mit den Thalliumverbindungen besonders bemerkenswert sind; endlich das

Thiophen, das mit seinen Homologen und sonstigen Derivaten ein Abbild der Benzol-Chemie geworden ist. — Neben diesen organisch-chemischen Arbeiten ging eine große Zahl anorganisch- und physikalisch-chemischer Untersuchungen. Den Ausgangspunkt für diese bildete die Ausarbeitung seiner Methoden der Dampfdichtebestimmung, von denen das Luftveränderungsverfahren sich rasch in den Laboratorien eingebürgert hat. Daran schlossen sich seine pyrochemischen Untersuchungen, durch welche die Dissoziation der Halogenmolekeln herbeigeführt und das Verhalten zahlreicher Körper bei den höchsten damals erreichbaren Temperaturen eingehend studiert wurde. Systematische Versuche über die langsame Verbrennung von Gasgemischen und über Oxydation von Gasen durch Flüssigkeiten lieferten wertvolle Beiträge zur Kenntnis dieser Vorgänge. Erwähnt sei hier nur die Feststellung, daß es eine untere Temperaturgrenze für die Entzündung des Knallgases nicht gibt, woraus sich die heute wohl allgemein angenommene Folgerung ergab, daß die Verbrennung von Wasserstoff und Sauerstoff auch bei gewöhnlicher Temperatur vor sich geht, aber mit unendlich kleiner Geschwindigkeit.[53])

Die Benzoltheorie hat bald nach ihrer Aufstellung in mehrfacher Richtung Erweiterungen erfahren. Schon erwähnt wurde die von Erlenmeyer vorgeschlagene, von Graebe experimentell bestätigte Formel des Naphthalins, nach welcher dieser Kohlenwasserstoff aus zwei Benzolkernen besteht, denen zwei Kohlenstoffatome gemeinsam sind. Nach dieser Auffassung mußten die einfach substituierten Naphthalinderivate, abweichend von den Substitutionsprodukten des Benzols, in zwei isomeren Formen auftreten, wie es die Erfahrung auch bestätigt hat. Die beiden isomeren Reihen wurden zuerst von V. Merz als α- und β-Verbindungen bezeichnet. — Als Bestätigung der Naphthalinformel wurde später auch die 1883 von Fittig und H. Erdmann bewirkte Synthese des α-Naphthols durch Erhitzen von Phenylisocrotonsäure betrachtet:

---

[53]) Victor Meyer, Leben und Wirken eines deutschen Chemikers und Naturforschers, 1848—1897, von Richard Meyer, Leipzig 1917.



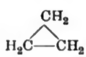
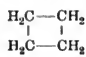
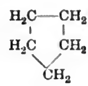
Dem Naphthalin folgte bald das Anthracen, welches 1833 von Dumas und Laurent aus dem Steinkohlenteer isoliert worden war. 1866 erhielt es Limpricht synthetisch durch Erhitzen von Benzylchlorid mit Wasser, woraus sich ergab, daß in ihm zwei Benzolkerne enthalten sind, welche mit noch zwei andern Kohlenstoffatomen in Verbindung stehen. Als dann zwei Jahre darauf von Graebe und Liebermann das Anthracen als Muttersubstanz des Alizarins erkannt worden war, sprachen sie die Ansicht aus, daß auch diese beiden Kohlenstoffatome Glieder eines Sechsringes seien, das Anthracen also aus drei Benzolringen bestehe. Danach ergaben sich die beiden Formeln

I  und II 

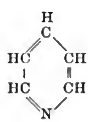
von denen Graebe und Liebermann zunächst II für das Anthracen annahmen. Bald aber zeigten verschiedene Synthesen in der Anthracenreihe, daß dem Anthracen die Formel I zukommt (Kekulé und Franchimont, Behr und van Dorp, v. Pechmann, Anschütz und Eltzbacher), während Formel II dem 1873 von Fittig und Ostermeyer im Steinkohlenteer aufgefundenen Phenanthren zugeschrieben werden mußte. — Später wurden dann noch höher kondensierte, aus mehr als drei Benzolkernen bestehende Kohlenwasserstoffe entdeckt. Von ihnen sei hier das Pyren, I erwähnt, welches ebenfalls im Steinkohlenteer vorkommt und das 1887 durch Bamberger und Philip als eine Vereinigung von vier Benzolkernen erwiesen wurde; ferner das 1910 von R. Scholl synthetisch dargestellte Perylen, II:

I  II 

Das Benzol und die aus mehreren Benzolkernen zusammengesetzten Kohlenwasserstoffe enthalten ausschließlich sechsgliedrige Kohlenstoffringe. Als die Benzoltheorie aufgestellt und erörtert wurde, dachte man gar nicht daran, daß es auch Kohlenstoffringe mit einer andern Gliederzahl geben könne, insbesondere hatte der negative Ausfall von Versuchen, welche die Bildung eines Dreiringes erwarten ließen, zu der Vermutung geführt, daß dreigliedrige Kohlenstoffringe nicht existenzfähig seien. Im Laufe der Zeit wurden aber Verbindungen solcher Art bekannt. 1882 entdeckte A. Freund das Trimethylen I, und 1884 stellte W. H. Perkin jr. durch Synthese mit Dinatriummalonsäureester die Dicarbonsäure des Tetramethylens II dar, der bald noch ähnliche Synthesen von Derivaten des Pentamethylens III folgten:

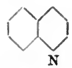
I 
II 
III 

Aber es blieb nicht bei den reinen Kohlenstoffringen. Schon 1869 sprach Körner die Vermutung aus, daß das 1851 von Anderson im „Tieröl" entdeckte Pyridin eine dem Benzol ähnliche Konstitution besitze, es sei ein Benzol, in welchem eine der Gruppen CH durch das gleichfalls dreiwertige Stickstoffatom ersetzt sei:



Dieselbe Ansicht hat 1871 auch James Dewar entwickelt und näher begründet. Sie gab befriedigende Rechenschaft von der Beständigkeit der Pyridinderivate und von den Substitutionsverhältnissen in der Pyridinreihe. Es folgt aus ihr, daß die Monoderivate des Pyridins in drei isomeren Formen auftreten, wie es in der Tat der Fall ist; sie werden als α-, β- und γ-, oder auch 1-, 2-, 3- Verbindungen bezeichnet. Um die Ortsbestimmung in der Pyridinreihe haben sich besonders A. Ladenburg und W. Skraup verdient gemacht.

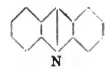
Wie Pyridin zu Benzol, so verhalten sich Chinolin zu Naphthalin[54]) und Akridin zu Anthracen. Während es aber nur ein Naphthalin gibt, steht dem Chinolin das Isochinolin zur Seite, welches sich von jenem nur durch die Stellung des Stickstoffatoms unterscheidet. Chinolin und Isochinolin verhalten sich zueinander wie die α- und β-Derivate des Naphthalins:



Chinolin



Isochinolin



Akridin

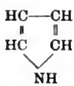
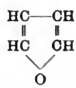
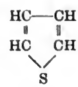
Das Chinolin hatte, wie wir sahen, Runge 1834 als Bestandteil des Steinkohlenteers aufgefunden; 1842 erhielt es Gerhardt durch Destillation von Cinchonin mit Ätzkali. Beide hatten aber Gemische verschiedener Basen in Händen. Von den Homologen des Chinolins war am längsten das 1855 von C. G. Williams unter den Destillationsprodukten des Cinchonins mit Kali entdeckte Lepidin bekannt, welches später als γ-Methylchinolin charakterisiert wurde. Die entsprechende α-Verbindung, das Chinaldin, erhielten 1882 O. Döbner und W. v. Miller durch Kondensation von Anilin mit Paraldehyd. — 1885 entdeckten dann Hoogewerff und van Dorp als Bestandteil des Steinkohlen-Chinolins das Isochinolin, welches ein Jahr darauf S. Gabriel aus Phenylessigcarbonsäure synthetisch darstellte. — Die erste Synthese des Chinolins gelang 1879 W. Königs durch Leiten von Allylanilin über erhitztes Bleioxyd; von weiteren Synthesen erwähne ich nur noch die von Baeyer aus Hydrocarbostyril (1879), die aus Anilin, Glycerin und Schwefelsäure von Skraup (1880) und die von P. Friedlaender aus o-Amidobenzaldehyd und Acetaldehyd (1882). Die Konstitution des Isochinolins haben 1885 Hoogewerff und van Dorp durch Oxydation zu Phthalsäure und Cinchomeronsäure (einer Pyridindicarbonsäure) festgestellt. — Das Akridin war 1870, wie schon erwähnt, von Graebe und Caro als Bestandteil des Rohanthracens entdeckt worden; seine Konstitution folgte aus der 1883 durch

[54]) Diese Ansicht scheinen zuerst und unabhängig voneinander Körner und Dewar ausgesprochen zu haben; vergl. Graebe, Geschichte der organischen Chemie, I, 368 f.

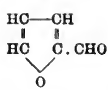
Bernthsen und Bender ausgeführten Synthese aus Diphenylamin und Ameisensäure.

Die Frage, wie weit Verbindungen des Benzolkerns mit andern Ringsystemen in ihrem Verhalten dem Naphthalin gleichen oder sich von ihm unterscheiden, ist von Zincke und besonders eingehend von K. Fries studiert worden.

Je nachdem die Atomringe nur aus gleichartigen Kohlenstoff- oder aus ungleichartigen Atomen bestehen, wurden sie einerseits als carbo-, homo- oder isocyklische, andrerseits als heterocyklische Ringe bezeichnet. Die eben angeführten Beispiele enthalten sechsgliedrige heterocyklische Ringsysteme. Man lernte aber auch heterocyklische Systeme mit einer andern Anzahl von Ringgliedern kennen, und zwar hauptsächlich fünfgliedrige Ringsysteme. Dahin gehören das Pyrrol I, Furan II und Thiophen III:

I  II  III 

Das Pyrrol, dessen Anwesenheit im Steinkohlenteer schon Runge durch die rote Färbung erkannte, welche seine Dämpfe einem mit Salzsäure befeuchteten Fichtenspan erteilen, wurde erst 1858 von Anderson aus dem Knochenteeröl rein abgeschieden. Für seine Konstitution leitete Baeyer 1870 die obige, der Kekuléschen Benzolformel entsprechende Formel ab. — Das 1870 von Limpricht entdeckte Furan ist die Muttersubstanz des durch Destillation der Kleie mit Schwefelsäure entstehenden Furfurol, welcher Bildungsweise dieses seinen Namen verdankt: furfur = Kleie. Es wird jetzt auch kürzer Furol genannt. Das Furol ist der α-Aldehyd des Furans:

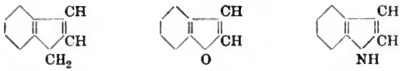


Auch die Konstitution des Furans im Sinne der obigen Formel ist von Baeyer angenommen worden, wobei er sich zunächst auf den Vergleich mit dem Pyrrol stützte; 1877 hat er die Richtigkeit dieser Annahme experimentell bewiesen.

Das Thiophen wurde 1882 von Victor Meyer als Begleiter des Benzols im Steinkohlenteer entdeckt. Den ersten Anstoß hierzu gab ein mißglückter Vorlesungsversuch. Es sollte die damals als charakteristisch für das Benzol angenommene „Indophenin-Reaktion" an einem, aus Benzoesäure durch Destillation mit Kalk gewonnenen Benzol gezeigt werden, zu welchem Zwecke das fragliche Produkt mit einigen Körnchen Isatin und konzentrierter Schwefelsäure geschüttelt wurde. Die Bildung eines indigblauen Farbstoffs sollte die Anwesenheit des Benzols erweisen. Zur Überraschung des Experimentators blieb aber die erwartete Reaktion aus. Es wurde nun festgestellt, daß in diesem Punkte sich Benzol aus Benzoesäure und aus Steinkohlenteer verschieden verhalten, und die weitere Verfolgung des Gegenstandes führte zu dem Ergebnis, daß die Indophenin-Reaktion nicht dem Benzol zukommt, sondern einem schwefelhaltigen Begleiter desselben im Steinkohlenteer, der bis dahin der Beobachtung entgangen war und der von seinem Entdecker mit dem Namen Thiophen belegt wurde.

Pyrrol, Furan und Thiophen zeigen in ihrem Verhalten eine bemerkenswerte Ähnlichkeit mit dem Benzol; am meisten das Thiophen, bei welchem die Ähnlichkeit sich auch auf die physikalischen Eigenschaften, z. B. den Siedepunkt, erstreckt. Das war eben der Grund, weshalb es bei der Abscheidung des Benzols aus dem Steinkohlenteer und seiner Reinigung nach den üblichen Methoden so lange übersehen wurde. Da das Thiophen sich als ein Benzol darstellt, in welchem zwei CH-Gruppen durch ein Schwefelatom ersetzt sind, so erschien es außerordentlich merkwürdig, daß diese bedeutende Änderung in der chemischen Zusammensetzung nur eine so geringe Änderung der Eigenschaften zur Folge hat. Man konnte sich versucht fühlen, daraufhin dem Schwefelatom und der Gruppe $(CH)_2$ die gleiche Raumerfüllung zuzuschreiben.

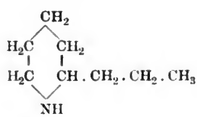
Die fünfgliedrigen Gebilde treten auch mit andern Ringsystemen zu mehrkernigen Gebilden zusammen. So entsteht das von Krämer und Spilker 1890 im Steinkohlenteer entdeckte Inden; ferner das Cumaron, dessen Carbonsäure schon 1871 W. H. Perkin der ältere aus dem Cumarin gewonnen hatte; Fittig und Ebert stellten daraus 1883 das Cumaron selbst dar, und Krämer und Spilker schieden es 1889 aus dem Steinkohlenteer ab.



Inden Cumaron Indol.

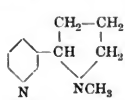
Das I n d o l, die Verbindung eines Benzol- und eines Pyrrolkerns, ist, wie B a e y e r gezeigt hat, die Muttersubstanz des Indigos und bildet zugleich einen der zahlreichen Bausteine der Eiweißmolekeln, aus denen es daher bei der Fäulnis sowie durch die Einwirkung von Alkalien abgespalten wird.

Die stickstoffhaltigen heterocyklischen Ringe sind ferner vielfach Bestandteile der P f l a n z e n a l k a l o i d e. Die erste Synthese eines solchen gelang 1886 L a d e n b u r g, welcher Allylpyridin durch Reduktion mit Natrium und Alkohol in C o n i i n überführte. Danach ist der giftige Bestandteil des Schierlings ein hydriertes Propylpyridin oder Propylpiperdin



Die synthetische Base stimmte in ihren Eigenschaften mit dem natürlichen Coniin, nur fehlte ihr, wie allen synthetisch dargestellten Verbindungen, die optische Aktivität. Sie ließ sich aber in die rechts und links drehende Komponente spalten, deren erstere sich mit dem natürlichen Alkaloid identisch erwies.

Für das N i c o t i n, das Alkaloid der Tabakpflanze, hat A d o l f P i n n e r 1893 die Formel



aufgestellt, wonach es eine Verbindung von Pyridin mit einem hydrierten und am Stickstoff methylierten Pyrrolkern darstellt; eine Ansicht, welche 1904 durch eine eingehende Untersuchung von A m é P i c t e t ihre Bestätigung gefunden hat.

Von den Opiumbasen wurde das Morphin schon 1806 durch Sertürner isoliert; seine Zusammensetzung bestimmte 1848 Laurent. Die Ermittelung der Konstitution hat viel Mühe verursacht; die jetzt wohl ziemlich sicher gestellte Formel zeigt ein vierfaches Ringsystem, welches neben dem Isochinolinkern auch den Atomkomplex des Phenanthrens enthält. Unter den auf diesem Gebiete erfolgreich Tätigen nenne ich nur L. Knorr, E. Vongerichten, R. Pschorr, M. Freund. — Unendliche Arbeit wurde auch auf die Erforschung der Chinabasen verwendet. Neben zahlreichen andern Chemikern haben sich um dieselbe vor allem W. Königs und Zd. Skraup verdient gemacht. Die jetzt auf Grund dieser Arbeiten angenommene Strukturformel des Chinins enthält die Atomkomplexe des Chinolins und Piperidins, letzteres mit einer aus zwei CH_2-Gruppen bestehenden Brücke. — Von andern Alkaloidforschern nenne ich noch G. Merling, G. Goldschmiedt, E. Schmidt, H. Beckurts, H. Thoms, W. H. Perkin jun., J. Gadamer, K. Hess.

So hat Kekulés Benzoltheorie auf die verschiedensten Gebiete der organischen Chemie befruchtend gewirkt. Zunächst wurden die Benzolderivate selbst Gegenstand intensivster Forschung. Zahllose Hände widmeten sich der Bearbeitung des neu erschlossenen Gebietes, in den Lehrbüchern der organischen Chemie schwoll das Kapitel „Benzolderivate“ zu immer größerem Umfang an — eine Generation von Chemikern arbeitete, wenn auch nicht ausschließlich, so doch am meisten unter dem Zeichen des Benzols. Die Kenntnis zahlreicher homo- und heterocyklischer Ringsysteme führte aber zu einer erweiterten Einteilung der organischen Verbindungen, für welche die Zweiteilung in Fettkörper und Benzolderivate zu eng geworden war. An ihre Stelle trat die Gliederung in Verbindungen mit offenen und solche mit geschlossenen Ketten, oder in acyklische und cyklische Verbindungen.

Die Teerfarbstoffe.

Neben ihrer großen Bedeutung für die Ausgestaltung der organischen Chemie hat die Benzoltheorie auch auf technischem Gebiete

einen unermeßlichen Einfluß geübt: die Industrie der Teerfarbstoffe, welche in der Mitte des vorigen Jahrhunderts geboren wurde, konnte nur unter der Führung dieser Theorie von den ersten tastenden Versuchen zu sicherem Vorwärtsschreiten, und so zu ihrer wunderbaren Entfaltung gelangen. Aus ihr ist dann im Laufe der Zeit die Industrie der künstlichen Heilmittel, der Süß- und Riechstoffe, der photographischen Entwickler etc. hervorgegangen.

Unter den künstlichen organischen Farbstoffen ist der älteste das Berlinerblau, welches 1704 von Diesbach entdeckt wurde. 1771 erhielt Woulfe bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Indigo die Pikrinsäure als einen Seide und Leinen gelb färbenden Körper. Welter stellte sie 1799 durch Behandlung der Seide mit Salpetersäure zuerst rein dar und bemerkte die explosiven Eigenschaften ihres Kaliumsalzes; Laurent erkannte ihre Natur als Trinitrophenol. Ihre Anwendung in der Färberei war stets nur eine beschränkte; viel wichtiger wurde sie neuerdings als Sprengstoff zur Füllung der Granaten u. dergl.

Aus der Vorgeschichte der Teerfarben-Industrie seien noch die folgenden Daten angeführt:

Im Jahre 1820 isolierte Garden das Naphthalin aus dem Steinkohlenteer.

1825 entdeckte Faraday das Benzol im komprimierten Leuchtgas; 1834 erhielt es Mitscherlich durch Destillation der Benzoesäure mit Kalk und lehrte zugleich seine Überführung in Nitrobenzol; 1845 stellte es A. W. Hofmann aus dem Steinkohlenteer dar. 1849 wies sein Schüler Mansfield die Anwesenheit von Homologen des Benzols im Steinkohlenteer nach und schied sie durch fraktionierte Destillation.

1833 entdeckten Dumas und Laurent das Anthracen als Bestandteil des Steinkohlenteers.

1866 bewirkte Berthelot die Synthese von Benzol, Naphthalin und Anthracen durch Überhitzen von Acetylen. Seine Versuche wurden in den Jahren 1912—1917 von Richard Meyer und seinen Schülern mit modernen Hilfsmitteln aufgenommen und dadurch 36 Teerbestandteile synthetisch erhalten, woraus sie schlossen, daß pyrogene Acetylen-Kondensationen eine

wesentliche Rolle bei der Bildung der Teerbestandteile spielen. Dagegen vertrat schon 1911 A. Pictet die Ansicht, daß die Steinkohle hydroaromatische Kohlenwasserstoffe enthält, welche in der Gasretorte verdampfen und dann durch Überhitzung in Wasserstoff und die wahren Benzol-Kohlenwasserstoffe zerfallen. Und ganz neuerdings hat Franz Fischer, gestützt auf seine Versuche, geschlossen, daß als primäre Produkte die Phenole gebildet werden, und daß diese dann weiter durch den immer vorhandenen Wasserstoff zu den Kohlenwasserstoffen reduziert werden. Es ist aber wohl anzunehmen, daß ein so komplexer Vorgang wie die Steinkohlen-Destillation nicht in einem einzigen Sinne verläuft.

1826 entdeckte Unverdorben bei der trockenen Destillation des Indigos eine Base, der er wegen der ausgezeichneten Kristallisationsfähigkeit ihrer Salze den Namen Krystallin gab. 1834 schied Runge aus dem Steinkohlenteer das basische „Kyanol" ab, dessen Namen er von seiner violetten Chlorkalk-Reaktion herleitete. 1841 erhielt Fritzsche durch Einwirkung von Kali auf Indigo gleichfalls einen basischen Körper; er nannte ihn Anilin von anil, der spanischen Bezeichnung des Indigos. — Im gleichen Jahre reduzierte Zinin das Nitrobenzol mittels Schwefelammonium zu einer von ihm Benzidam genannten Base — und 1843 bewies Hofmann die Identität dieser vier Basen, für die dann der Name Anilin allgemein angenommen wurde. — 1845 erhielt Zinin durch Reduktion des Azobenzols auch das Benzidin.

1834 entdeckte Runge das Phenol im Steinkohlenteer, dem er den Namen Carbolsäure gab. Aus den Rückständen von der Destillation der rohen Carbolsäure erhielt er die „Rosolsäure".

Die erste Entdeckung, welche zur Begründung der Industrie künstlicher Farbstoffe den Anstoß gab, machte 1856 der achtzehnjährige W. H. Perkin sen., der damals Hofmanns Assistent in London war. Er glaubte, durch Oxydation von Allyltoluidin Chinin darstellen zu können, erhielt aber nur einen schmutzigbraunen Niederschlag. Als er dann den Versuch mit Anilin wiederholte, gewann er einen violetten Farbstoff, der als Anilinpurpur in den Handel gebracht wurde und später den Namen Mauvein erhielt. Es war der erste basische Farbstoff, der die tierischen Fasern mit einer bis dahin ungekannten Lebhaftigkeit anfärbte. Dieses Ereignis, dessen fünfzigjährige Jubelfeier im Jahre 1906 festlich be-

gangen wurde, erregte das größte Aufsehen, es lenkte die Aufmerksamkeit vor allem auf das Anilin. Noch in demselben Jahre 1856 beobachtete Natanson bei der Einwirkung von Äthylenchlorid auf Anilin die Bildung eines roten Farbstoffs, den 2 Jahre darauf A. W. Hofmann mittels Tetrachlorkohlenstoff erhielt und 1859 Verguin unter Anwendung von Zinnchlorid. Dieses Verfahren führte die Firma Renard und Franc in Lyon fabrikmäßig aus und brachte den Farbstoff unter dem Namen Fuchsin in den Handel. 1860 fand dann Medlock das Arsensäure- und gleichzeitig Coupier das Nitrobenzolverfahren auf, deren letzteres noch heute ausgeführt wird.

An das Fuchsin schloß sich eine ganze Reihe alkylierter und phenylierter Derivate an: Hofmanns Violett, Jodgrün, Anilinblau (Spritblau) und dessen wasserlösliche Sulfosäuren, das Nicholson- und Alkaliblau etc.

Die Zusammensetzung des Fuchsins entsprechend der Formel $C_{20}H_{20}N_3Cl$ stellte Hofmann 1862 fest; er zeigte, daß es durch Oxydation einer Mischung von 1 Mol. Anilin und 2 Mol. Toluidin (Rotöl) entsteht, nicht aber aus reinem Anilin, welches bei entsprechender Behandlung nur wenig lebhafte violette Farbstoffe (Induline) liefert. Die Aufklärung der Konstitution war damals noch nicht möglich; sie gelang 1876 Emil und Otto Fischer, welche zeigten, daß Hofmanns Fuchsin nicht der einfachste Vertreter dieser Gruppe von Farbstoffen ist, sondern ein höheres Homologes des durch Oxydation von 2 Mol. Anilin und 1 Mol. p-Toluidin entstehenden Parafuchsins. Dieses erkannten sie als ein Derivat des Triphenylmethans, seine Leukobase konnten sie durch Elimination der in ihr enthaltenen Amidogruppen in diesen Kohlenwasserstoff überführen und umgekehrt von ihm aus das Parafuchsin wieder aufbauen. So gelangten sie zu folgender Formulierung:

$CH\begin{cases}C_6H_5\\C_6H_5\\C_6H_5\end{cases}$	$CH\begin{cases}C_6H_4\cdot NH_2\\C_6H_4\cdot NH_2\\C_6H_4\cdot NH_2\end{cases}$	$\underset{OH}{C}\begin{cases}C_6H_4\cdot NH_2\\C_6H_4\cdot NH_2\\C_6H_4\cdot NH_2\end{cases}$	$C\begin{cases}C_6H_4\cdot NH_2\\C_6H_4\cdot NH_2\\C_6H_4\cdot NH_2Cl\end{cases}$
Triphenylmethan	Triamidotriphenylmethan Paraleukanilin	Triamidotriphenylcarbinol Pararosanilin	Parafuchsin

Sie zeigten auch, daß das zentrale Kohlenstoffatom die Parastellung zu den drei stickstoffhaltigen Gruppen einnimmt. Danach stellte sich

das Parafuchsin als eine chinoide Verbindung im Sinne der Graebeschen Chinonformel dar, ein Gedanke, dem später R. Nietzki in Anlehnung an die Fittigsche Chinonformel den folgenden Ausdruck gab:

$$C \begin{cases} C_6H_4 \cdot NH_2 \\ C_6H_4 \cdot NH_2 \\ C_6H_4 = NH_2Cl \end{cases}$$

Diese Auffassung hat schnell Anklang gefunden und wurde, soweit es möglich war, auf die organischen Farbstoffe im allgemeinen ausgedehnt.

Als Derivat des Pararosanilins erwies sich auch das 1866 von Bardy entdeckte Methylviolett und das durch Addition von Chlormethyl daraus entstehende Methylgrün. Der kristallinische Bestandteil des Methylvioletts, das Hexamethyl-p-Fuchsin, wurde von A. Kern und H. Caro 1883 auf synthetischem Wege rein dargestellt und von der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik als Kristallviolett in den Handel gebracht.

Derivate des Diamidotriphenylmethans sind das 1877 gleichzeitig von Otto Fischer und O. Döbner auf verschiedenen Wegen dargestellte Malachit- oder Bittermandelölgrün und verwandte Farbstoffe. Das 1883 von Caro und Kern entdeckte Auramin, sowie die 1889 von den Farbenfabriken Fr. Bayer & Co. in Elberfeld und der Firma A. Leonhardt & Co. in Mühlheim i. H. hergestellten Pyronine leiten sich vom Diphenylmethan ab.

Unter den Nitrofarbstoffen wurde die Pikrinsäure als ältester künstlicher Farbstoff schon erwähnt. Wichtiger war das 1864 als Martiusgelb in die Technik eingeführte Dinitronaphthol, besonders aber dessen Sulfosäure, das 1879 von Caro entdeckte Naphtholgelb S.

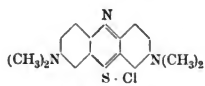
Unter den heute nach vielen hunderten zählenden Azofarbstoffen waren die ersten das Amidoazobenzol $C_6H_5.N_2.C_6H_4.NH_2$ und das Phenylen- oder Manchesterbraun, beide von England 1864 und 1866 in den Handel gebracht und von Griess und Caro untersucht. Sie waren aber nicht auf systematischem Wege dargestellt. Erst das 1876 auf Grund der Griessschen Kuppelungsreaktion aus Diazobenzol und m-Phenylendiamin

gleichzeitig von Caro und O. N. Witt hergestellte Chrysoidin, $C_6H_5 . N_2 . C_6H_3 (NH_2)_2$ zeigte die fast unbegrenzte Fruchtbarkeit dieser Methode. An die große Zahl der nach ihr fabrizierten einfachen Azofarbstoffe reihten sich von 1885 ab solche Farbstoffe, welche die Azogruppe zwei-, drei- oder selbst viermal enthalten. Unter ihnen haben die sogenannten substantiven Baumwollfarbstoffe, die sich von Benzidin und ähnlich konstituierten Diaminen ableiten, eine besondere Wichtigkeit erlangt. — Während die zuerst erhaltenen Azofarbstoffe gelb oder rotgelb waren, zeigte sich später, daß die Vergrößerung des Molekulargewichtes eine Vertiefung des Farbentons zur Folge hat, so daß man allmählich über eine reiche Skale von hochroten, violetten bis schwarzen Farbstoffen verfügte, durch welche sich die Arbeit des Färbers außerordentlich mannigfaltiger und zugleich einfacher gestaltete als früher. Dadurch ist eine Reihe natürlicher Farbstoffe durch künstliche ersetzt worden; nur das Hämatoxylin des Blauholzes hat sich noch in der Schwarzfärberei der Wolle behauptet.

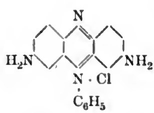
Unter den Bestandteilen des Steinkohlenteers, die in reiner Form aus ihm abgeschieden werden, steht der Menge nach das Naphthalin in erster Reihe: aus 100 Teilen Teer werden bis 6 Teile Naphthalin gewonnen. Lange Zeit suchte man vergebens nach einer ausreichenden Verwendung für dieses Produkt. Die außerordentliche Entwickelung der Azofarben-Industrie hat das Problem bis zu einem gewissen Grade gelöst, da zur Darstellung vieler Azofarbstoffe Derivate des Naphthalins — die Naphthole, Naphthylamine und deren Sulfosäuren — als Komponenten dienen. In dieser Hinsicht waren epochemachend die 1878 von den Höchster Farbwerken eingeführten „Ponceau", z. B. $C_6H_3 (CH_3)_2 . N_2 . C_{10}H_4 (SO_3Na)_2 . OH$. Eine befriedigende Lösung hat das Problem der Naphthalin-Verwertung aber erst durch die technische Indigo-Synthese gefunden, wie wir noch sehen werden.

In theoretischer und praktischer Hinsicht wichtig war die schon sehr bald gemachte Erfahrung, daß bei der Kuppelung die Diazoverbindung zu der Hydroxyl- oder Amidogruppe der andern Komponente womöglich in die Parastellung tritt, oder wenn diese besetzt ist in die Orthostellung, nicht aber in die Metastellung; doch zeigte sich später, daß in der Naphthalinreihe unter gewissen Umständen auch bei freier Parastellung der Eingriff in der Orthostellung erfolgen kann.

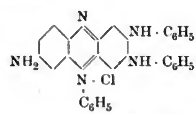
Im Jahre 1863 erhielten H. Caro und J. Dale das erste Indulin durch Erhitzen von salzsaurem Anilin mit Natriumnitrit; 1868 folgte die Entdeckung des Safranins, welche aus dem Bestreben hervorging, für das bei der Fabrikation des Fuchsins abdestillierende o-Toluidin eine technische Verwertung zu finden; 1877 entdeckte Caro das Methylenblau, welches als basischer Farbstoff besonders für Baumwolle große Bedeutung erlangte. Diese Farbstoffe stehen in verwandtschaftlicher Beziehung zueinander, die Erforschung der beiden ersteren hat viel Mühe gekostet. Die Aufklärung der Induline verdanken wir den umfassenden Untersuchungen von Otto Fischer und Ed. Hepp, um die Aufklärung der Safranine haben sich besonders O. N. Witt, R. Nietzki und F. Kehrmann verdient gemacht. Die Konstitution des Methylenblaus wurde durch A. Bernthsen festgestellt. Die folgenden Formeln werden ein Bild von der Natur dieser als Chinonimidfarbstoffe zusammengefaßten Gruppe geben:



Methylenblau

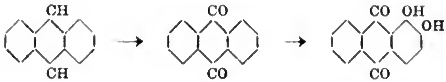


Phenosafranin



Indulin $C_{30}H_{25}N_4Cl$.

Im Jahre 1868 reduzierten Carl Graebe und Carl Liebermann das Alizarin der Krappwurzel durch Destillation mit Zinkstaub zu Anthracen. Dieses Mittel war kurz vorher von Baeyer bei seinen Untersuchungen über den Indigo in die organische Chemie eingeführt worden. Schon im folgenden Jahre stellten sie umgekehrt aus dem Anthracen über Anthrachinon das Alizarin dar, die erste Synthese eines Pflanzenfarbstoffs und die Grundlage einer neuen wichtigen Industrie. Das Alizarin erkannten sie als ein Dioxyanthrachinon, die Stellung der Hydroxylgruppen ergab sich aus späteren Untersuchungen von anderer Seite:



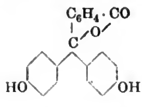
Anthracen Anthrachinon Alizarin

Das Alizarin blieb nicht vereinzelt; zunächst schlossen sich einige Trioxyanthrachinone — „Purpurine" — an, denen dann noch höher hydroxylierte Farbstoffe folgten, unter denen die „Penta- und Hexacyanine" als blaue Beizenfarbstoffe besonders wichtig wurden. Alle diese Produkte zeichnen sich durch die Schönheit und hervorragende Echtheit ihrer Färbungen auf den gebeizten Tier- und Pflanzenfasern aus.

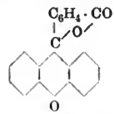
Die Fabrikation der Alizarinfarbstoffe hat auch einen befruchtenden Einfluß auf die unorganisch-chemische Großindustrie ausgeübt. Zur Darstellung der Farbstoffe aus dem Anthrachinon mußte dieses erst in verschiedene Sulfosäuren übergeführt werden, für welchen Zweck die damals nur aus böhmischen Schiefern dargestellte rauchende Schwefelsäure nicht stark genug war. Das gab den Anstoß zur Ausarbeitung des Schwefelsäure-Kontaktverfahrens durch Clemens Winkler, welches später durch Knietsch in der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik seine physikalisch-chemische und technische Durcharbeitung erhielt.

Im Jahre 1871 entdeckte Baeyer die Phthaleine, welche durch Kondensation von Phthalsäureanhydrid mit Phenolen entstehen. Ihre Einführung in die Technik erfolgte, als 1874 Caro das Tetrabromfluorescein darstellte, welches Wolle und Seide in lebhaften und zugleich zarten roten Tönen anfärbt. Es erhielt den sehr gut gewählten Namen Eosin, von ἕως, Morgenröte. Mit Pyrogallol erhielt Baeyer das Galleïn, einen sehr echten violetten Beizenfarbstoff, welcher durch Schwefelsäure in das grünfärbende Cörulein übergeht. — Die nähere Untersuchung des Phenolphthaleins führte zu dem Ergebnis, daß es das Lakton einer zweifach hydroxylierten Triphenylcarbinolcarbonsäure ist, in welcher der Phthalsäurerest zu den Phenolhydroxylen die Parastellung einnimmt. — Das Phthalein des Resorcins wurde wegen der intensiv grünen Fluoreszenz seiner Alkalilösungen Fluorescein genannt. Seine nähere Konstitution wurde erst zu Anfang der 90er Jahre des

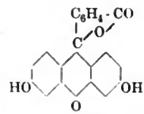
vorigen Jahrhunderts durch Richard Meyer festgestellt, welcher zeigte, daß in diesem Falle die Kondensation in o-p-Stellung zu den Hydroxylgruppen des Resorcins erfolgt, worauf unter Abspaltung von Wasser der aus fünf Kohlenstoff- und einem Sauerstoffatom bestehende Pyronring gebildet wird. Das Fluorescein erschien hiernach als ein zweifach hydroxyliertes Derivat des Fluorans, welches in der Phenolphthaleinschmelze durch o-Kondensation als Nebenprodukt entsteht. Dieser Zusammenhang konnte experimentell nachgewiesen werden. So hatte man:



Phenolphthalein
p-Kondensation



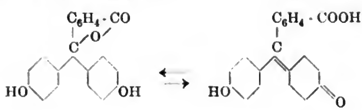
Fluoran
o-Kondensation



Fluorescein
o-p-Kondensation

Den im Fluoran und Fluorescein enthaltenen Pyronring betrachtete R. Meyer als den Träger der Fluoreszenz bei diesen Verbindungen.

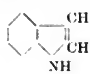
Das Phenolphthalein ist farblos, seine Alkalisalze aber sind tief karmoisinrot gefärbt. Dies veranlaßte 1891 A. Bernthsen, den letzteren eine chinoide Konstitution zuzuschreiben. Bei der Salzbildung des Phenolphthaleins würde hiernach eine molekulare Umlagerung erfolgen, und umgekehrt:



Eine Stütze für diese Ansicht brachte im folgenden Jahre P. Friedlaender, welcher durch Einwirkung von Hydroxylamin auf die alkalische Phenolphthalein-Lösung ein gelbgefärbtes Oxim erhielt. Über die Berechtigung dieser Auffassung wurde später eine mehrjährige Diskussion geführt, welche schließlich ihre allgemeine Annahme ergab. Danach ist das Phenolphthalein an sich keine Säure, sondern es wird erst durch molekulare (desmotrope) Umlagerung zu einer solchen. Derartige Verbindungen sind später von A. Hantzsch als Pseudosäuren bezeichnet worden.

Die basischen Analogen des Fluoresceins wurden 1887 von Ceresole entdeckt und von der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik als Rhodamine in den Handel gebracht. Sie färben Wolle, Seide und tannierte Baumwolle in schönen roten Tönen, welche die mit Eosin erzeugten an Lichtechtheit übertreffen.

Mit dem Jahre 1865 begann Baeyer seine große, über viele Jahre ausgedehnte Untersuchungsreihe über das Indigblau, welche schließlich zur Aufklärung seiner Konstitution und zur Synthese dieses wichtigen Farbstoffs geführt hat. Er knüpfte dabei an das durch Oxydation des Indigblaus entstehende Isatin $C_8H_5O_2N$ an, aus welchem er zwei Reduktionsprodukte $C_8H_7O_2N$ und C_8H_7ON gewann. Hieraus schloß er, daß diesen Körpern, und folglich auch dem Indigo, eine sauerstoffreie Muttersubstanz C_8H_7N zugrunde liegen müsse, welche er Indol nannte. Die beiden Reduktionsprodukte des Isatins erhielten danach die Namen Dioxindol und Oxindol. Bald darauf erhielt er das zunächst hypothetische Indol durch Destillation des Oxindols über erhitzten Zinkstaub, die erste Anwendung dieser Reduktionsmethode in der organischen Chemie. 1869 gelang dann Baeyer und Emmerling die Synthese des Indols aus o-Nitrozimtsäure durch Schmelzen mit Kali und Eisenfeile, woraus sich für das Indol die Formel



ergab. — Im Jahre 1880 gelang Baeyer die erste glatte Synthese des Indigblaus durch Reduktion der aus dem Dibromid der o-Nitrozimtsäure erhaltenen o-Nitrophenylpropiolsäure in alkalischer Lösung:

$$2C_6H_4 . NO_2 . C \equiv C . COOH - 2CO_2 - 2O = C_{16}H_{10}O_2N_2.$$

Auch aus o-Nitrobenzaldehyd konnte Indigblau erhalten werden, durch verschiedene Reaktionen, z. B.:

$$\underset{\text{o-Nitrobenzaldehyd}}{2C_6H_4 . NO_2 . CHO} + \underset{\text{Aceton}}{2CH_3 . CO . CH_3} = \underset{\text{Indigblau}}{C_{16}H_{10}O_2N_2} +$$

$$\underset{\text{Essigsäure}}{2C_2H_4O_2} + 2H_2O$$

An beide Synthesen knüpfte man damals weitgehende technische Erwartungen, die sich aber nur in sehr beschränktem Maße erfüllt haben. Sie konnten im Kattundruck zur Erzeugung des Indigblaus auf dem Gewebe für ganz spezielle Zwecke dienen, und wurden auch eine Reihe von Jahren so verwertet; aber für die Massenherstellung des Farbstoffes waren sie viel zu kostspielig.

Als Zwischenprodukt der Bildung von Indigblau aus o-Nitrophenylpropiolsäure gewann Baeyer die Indoxylsäure, welche leicht Kohlensäure abspaltet und in Indoxyl übergeht:

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}C(OH)\\NH\end{matrix}\right\rangle C\cdot COOH \qquad\qquad C_6H_4\left\langle\begin{matrix}C(OH)\\NH\end{matrix}\right\rangle CH$$

Indoxylsäure Indoxyl

Beide gehen in alkalischer Lösung schon durch den Sauerstoff der Luft in Indigblau über.

Über die Natur des I s a t i n s herrschte lange Zeit eine gewisse Unklarheit. Kekulé hatte 1869 die Ansicht ausgesprochen, es sei das innere Anhydrid der o-Amidophenylglyoxylsäure und erteilte ihm die Formel I

$$\text{I}\quad C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CO\\NH\end{matrix}\right\rangle CO \qquad\qquad \text{II}\quad C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CO\\N\end{matrix}\right\rangle C\cdot OH$$

Baeyer vertrat dem gegenüber eine chinonartige Formel für das rotbraun gefärbte Isatin, wurde aber durch das Studium seiner Alkyl- und Acetylverbindungen zu der Formel II geführt. Schließlich zeigte sich, daß Isatin je nach den Umständen im Sinne der einen oder der andern Formel reagieren kann, es gehört zu den sogenannten „tautomeren“ Verbindungen, über welche später zu sprechen sein wird. — Ebenso ging es mit dem Indoxyl; neben der obigen Formel desselben kommt noch eine zweite „Pseudoform“ in Betracht:

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CO\\NH\end{matrix}\right\rangle CH_2$$

Nun ergab sich als reife Frucht dieser gleichmäßig in die Breite und Tiefe gehenden Untersuchungen auch die Konstitution des Indigblaus. Seine leichte Bildung durch Oxydation des Indoxyls erklärte sich am besten unter Benutzung der Pseudoformel des letzteren:

$$C_6H_4\left\langle{}^{CO}_{NH}\right\rangle C\boxed{\begin{array}{cc}H_2 + & H_2\\ O & O\end{array}}C\left\langle{}^{CO}_{HN}\right\rangle C_6H_4 = 2\,H_2O + C_6H_4\left\langle{}^{CO}_{NH}\right\rangle C = C\left\langle{}^{CO}_{HN}\right\rangle C_6H_4$$

2 Mol. Indoxyl — Indigblau

Wie bemerkt, waren die Indigosynthesen B a e y e r s für die Massenerzeugung des Farbstoffs nicht geeignet. Die Lösung dieses Problems gelang 1890 K. H e u m a n n, welcher durch Schmelzen von P h e n y l g l y c i n mit Kali Indoxyl erhielt. Besser geeignet für diese Umsetzung erwies sich ihm die aus Anthranilsäure durch Einwirkung von Monochloressigsäure darstellbare P h e n y l g l y c i n - o - c a r b o n s ä u r e, welche bereits die für den Aufbau des Indigblaus erforderlichen Seitenketten in der Orthostellung enthält. Diese zweite H e u m a n n s c h e Synthese wurde von den Chemikern der B a d i s c h e n A n i l i n - u n d S o d a - F a b r i k zu einem technischen Verfahren ausgearbeitet, welches 1897 in großartigem Maßstabe vor die Öffentlichkeit trat. Den Ausgangspunkt für dasselbe bildet das Naphthalin. Durch Oxydation mit Schwefelsäure unter Mitwirkung von etwas Quecksilbersulfat als Katalysator wird es in Phthalsäure übergeführt, diese dann in Phthalimid und letzteres durch Chlor und Natronlauge in Anthranilsäure. Man hatte also die folgenden Stationen:

$$\underset{\text{Naphthalin}}{C_{10}H_8} \longrightarrow \underset{\text{Phthalsäure}}{C_6H_4\left\langle{}^{COOH}_{COOH}\right.} \longrightarrow \underset{\text{Phthalimid}}{C_6H_4\left\langle{}^{CO}_{CO}\right\rangle NH} \longrightarrow \underset{\text{Anthranilsäure}}{C_6H_4\left\langle{}^{COOH}_{NH_2}\right.}$$

$$\longrightarrow \underset{\text{Phenylglycin-o-carbonsäure}}{C_6H_4\left\langle{}^{COOH}_{NH\cdot CH_2\cdot COOH}\right.} \longrightarrow \underset{\text{Indoxyl}}{C_6H_4\left\langle{}^{CO}_{NH}\right\rangle CH_2} \longrightarrow \underset{\text{Indigblau}}{C_{16}H_{10}O_2N_2}$$

Der Erfolg dieses Verfahrens war ein außerordentlicher, und es ist nur zu beklagen, daß sein geistiger Urheber ihn nicht erlebte: der lungenkranke H e u m a n n war 1893 im 43. Lebensjahre gestorben. — Auf die Bedeutung dieser neuen Industrie für die Verwertung des Naphthalins wurde bereits hingewiesen. Eine Nebenwirkung war die fabrikmäßige Herstellung von flüssigem Chlor; man bedurfte desselben zur Gewinnung der Monochloressigsäure, um mittels dieser die Anthranilsäure in Phenylglycin-o-carbonsäure überzuführen. — Inzwischen war es der d e u t s c h e n G o l d - u n d S i l b e r s c h e i d e a n s t a l t in Frankfurt a. M. gelungen, auch das Phenyl-

glycin-Verfahren zu einem technisch brauchbaren auszugestalten, und zwar durch Zusatz von Natriumamid zur Indoxylschmelze. Dadurch wird die Ausbeute beträchtlich gesteigert, was vielleicht auf eine katalytische Wirkung zurückzuführen ist. Nach diesem Verfahren wird seit 1902 die Fabrikation des Indigblaus von den Höchster Farbwerken betrieben. Da Phenylglycin durch Umsetzung von Anilin mit Chloressigsäure dargestellt wird, so ist der Ausgangspunkt dieses Verfahrens das Benzol. Das Verfahren ist einfacher als das über die Phenylglycin-o-carbonsäure, aber dieses ist ihm durch die unerschöpflichen Mengen des als Rohstoff zur Verfügung stehenden Naphthalins überlegen.

Im Anschluß an diese technischen Indigosynthesen stellte 1906 P. Friedlaender ein schwefelhaltiges Analogon des Indigos dar, den Thioindigo,

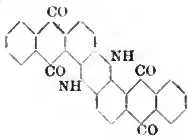
$$C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{S}>C=C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{S}>C_6H_4$$

welcher als roter Küpenfarbstoff Anwendung gefunden hat. Diese Entdeckung wurde der Ausgangspunkt für die Herstellung zahlreicher „indigoider Farbstoffe". Im Laufe seiner Untersuchungen über den Thioindigo fand Friedlaender auch die lange vergeblich gesuchte Lösung der Frage nach der Natur des antiken Purpurs. Danach ist der Hauptbestandteil desselben ein zweifach gebromter Indigo — der erste bekannt gewordene Fall eines tierischen Stoffwechselproduktes, welches Brom als wesentlichen Bestandteil enthält.[55]) Die Purpurschnecken nehmen das Brom aus dem Meerwasser auf und konzentrieren es in einem farblosen Drüsensekret, das durch Oxydation in den Farbstoff übergeht. Ähnlich sammelt der Mensch und die höheren Tiere den geringen Jodgehalt der Nahrung in der Schilddrüse. — Den gelben Oxindigo, $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{O}>C=C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{O}>C_6H_4$ erhielten 1911 gleichzeitig auf verschiedenen Wegen einerseits K. Fries und A. Hasselbach, andrerseits R. Störmer und K. Brachmann.

Außer dem Indigo und den indigoiden Farbstoffen sind in der neueren Zeit noch zahlreiche Küpenfarbstoffe entdeckt worden,

[55]) Doch fand Hundeshagen in den Aplysiniden (Schwämme) des mittelländischen Meeres, neben Spuren von Jod, nicht geringe Mengen von Brom und Chlor in organischer Bindung [Zeitschr. f. angew. Chem., **1895**, 474].

welche durch die Mannigfaltigkeit, und besonders auch die große Echtheit ihrer Färbungen für die Färberei sehr wertvoll wurden. Von ihnen sei hier nur das 1901 von R. Bohn entdeckte, von der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik in die Technik eingeführte Indanthren erwähnt, welches durch Erhitzen von β-Aminoanthrachinon mit Alkali erhalten wird. Seine Konstitution stellte R. Scholl fest entsprechend der Formel



Eine wertvolle Bereicherung erhielt die Färberei noch durch die Einführung der „Schwefelfarben". Im Jahre 1873 erhielten Croissant und Bretonnière durch Erhitzen von Sägemehl, Kleie und andern organischen Abfallstoffen mit Schwefelnatrium ein als Cachou de Laval bezeichnetes Produkt, welches Baumwolle direkt grünlich, und bei nachfolgender Oxydation sehr echt braun färbt. 20 Jahre später wendete Vidal dieses Verfahren auf bestimmt definierte organische Verbindungen an; das aus p-Aminophenol erzeugte Produkt wurde unter dem Namen Vidalschwarz in den Handel gebracht. — Die Wohlfeilheit dieser Produkte und die große Echtheit der mit ihnen erzeugten Färbungen hatte zahlreiche Versuche zur weiteren Ausbeutung des neu erschlossenen Gebietes zur Folge. Den ersten wirklichen Erfolg hatte die Firma L. Cassella & Co., welche mittels des 2,4-Dinitro-4'-oxydiphenylamins das Immedialschwarz herstellte, dem sich dann auch blaue, braune, gelbe Farbstoffe derselben Gruppe anschlossen. Die Konstitution dieser Körper konnte noch nicht genau festgestellt werden. Es ist aber wohl anzunehmen, daß es komplizierte Gebilde sind, welche neben mehreren Benzolringen auch den uns von dem Methylenblau bekannten Thiazinring enthalten.

Wir haben die Industrie der Teerfarbstoffe von ihren ersten Anfängen bis in die neueste Zeit verfolgt. Wie wir sahen, nahm sie ihren Ausgang in den fünfziger Jahren des vorigen Jahrhunderts mit der Entdeckung des Mauveins und des Fuchsins. Sie ruhte da-

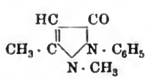
mals auf ziemlich grob empirischer Grundlage. Der erste Pfadfinder auf dem Wege zur bewußten Forschung auf diesem Gebiete war A. W. Hofmann; aber den Ariadnefaden, welcher wirklich herausführen sollte aus dem dunklen Labyrinthe des Zufalls, hat dem Farbenchemiker erst Kekulé mit seiner Benzoltheorie in die Hand gegeben.

Unter den künstlichen organischen Heilmitteln ist, nächst dem Alkohol, wohl das älteste der Äther, welchen schon 1841 der englische Arzt Crawford Williamson Long als Betäubungsmittel bei chirurgischen Operationen anwandte.[56]) Das 1831 von Liebig und Soubeiran entdeckte Chloroform wurde 1847 durch den Schotten Simpson in die Chirurgie eingeführt. Dadurch wurde für längere Zeit der Äther aus den Operationssälen verdrängt; er wird aber neuerdings von vielen Chirurgen dem Chloroform vorgezogen. — 1832 entdeckte Liebig das Chloral, welches 1869 in Gestalt seines Hydrates von O. Liebreich in den Arzneischatz eingeführt wurde. Liebreich war dabei von der Annahme ausgegangen, daß das Chloral in der Blutbahn durch das alkalisch reagierende Serum in Ameisensäure und Chloroform gespalten und daher betäubend wirken würde. Es zeigte sich indessen, daß hierzu die Alkalität des Serums zu schwach ist — die irrige Voraussetzung führte aber zur Entdeckung des ersten Schlafmittels.

Die Salicylsäure hatte 1838 Piria entdeckt; 1860 fand Kolbe gemeinsam mit Lautemann ihre Darstellung aus Phenolnatrium und Kohlensäure und erkannte ihre fäulniswidrigen Eigenschaften. — Die Darstellung der Salicylsäure wurde später durch Kolbes Schüler Rud. Schmitt wesentlich verbessert.

Das Phenol wurde 1867 durch den Engländer Lister als antiseptisches Mittel bei der Wundbehandlung eingeführt.

Einen mächtigen Anstoß nahm die Industrie der künstlichen Heilmittel durch die Entdeckung des Antipyrins, eines Pyrazolonderivates



[56]) Tschirch, Chem. Zentralbl., **1921**, I, 793.

welches L. Knorr 1887 durch Kondensation von Methylphenylhydrazin mit Acetessigester darstellte. Im gleichen Jahre wurden die temperaturherabsetzenden Wirkungen des Acetanilids bemerkt, welches als Antifebrin in den Arzneischatz eingeführt wurde, dessen Anwendung aber wegen seiner nicht ungefährlichen Nebenwirkungen sehr eingeschränkt werden mußte. An seiner Stelle wird jetzt meist das harmlosere p-Phenetidin, bekannt unter dem Namen Phenacetin verwendet. — Ein ausgezeichnetes Schlafmittel ist das Veronal, die von Emil Fischer dargestellte Diäthylbarbitursäure, $(C_2H_5)_2C\langle{}^{CO-NH}_{CO-NH}\rangle CO$.

Eigenartig ist die Wirkung des in den Cocablättern enthaltenen Cocains, welches in der Chirurgie als Lokalanaesthetikum eine früher ganz unbekannte Anwendung gefunden hat. Auf diesem Gebiete machte Einhorn die überraschende Entdeckung, daß die Ester von Aminooxybenzoesäuren ähnliche örtliche Wirkungen hervorrufen. Solche Verbindungen werden als Orthoform, Novocain usw. in den Handel gebracht.

Einen wichtigen Fortschritt verdankt die Heilkunst den Forschungen Paul Ehrlichs über die pharmakologischen Wirkungen aromatischer Arsenverbindungen. Ein Diamino-Dioxy-Derivat des dem Azobenzol entsprechenden Arsenobenzols, $HO . NH_2 . C_6H_3 . As=As . C_6H_3 . NH_2 . OH$ ist das von ihm als Mittel gegen Syphilis eingeführte Salvarsan.

Ganz anderer Art ist die Wirkung der Heilsera, von denen hier nur auf Robert Kochs Tuberculin und Behrings Diphtherie-Heilserum verwiesen sei; ihre Herstellung und Wirkung ist aber bisher mehr biologisch als chemisch erforscht.

Von synthetischen Produkten, welche dem Steinkohlenteer entstammen, sei noch das von Konst. Fahlberg in die Technik eingeführte Saccharin erwähnt, das innere Anhydrid der o-Sulfaminbenzoesäure. Sein süßer Geschmack übertrifft den des Zuckers um das etwa vierhundertfache, und es leistet als Süßungsmittel für Zuckerkranke gute Dienste. Auch spielt es während und nach dem Weltkriege in dieser Richtung eine Rolle.

Das Vanillin, der wirksame Bestandteil der Vanilleschoten ist der m-Methoxyl-p-Oxybenzaldehyd. Es wurde 1874 von Tiemann und Haarmann aus dem in den Nadelhölzern vor-

kommenden Coniferin dargestellt. Jetzt wird es fabrikmäßig durch Oxydation des Isoeugenols gewonnen, das man durch Umlagerung aus dem im Nelkenöl enthaltenen Eugenol bereitet. — 1893 stellten Tiemann und Krüger das Ionon dar, welches wegen seines veilchenähnlichen Geruches in der Parfümerie verwendet wird.

Die photographischen Entwickler, wie Hydrochinon und „Eikonogen" sind Ortho- oder Para-Dioxy- oder Amidooxyverbindungen der Benzol- oder Naphthalinreihe. Ihr Reduktionsvermögen beruht auf ihrer Fähigkeit, durch Oxydation in Chinone überzugehen.

Von literarischen Hilfsmitteln erwähne ich Paul Friedlaenders großes Werk „Fortschritte der Teerfarbenindustrie und verwandter Industriezweige", eine systematisch geordnete und mit kritischen Anmerkungen versehene Sammlung der auf diesem Gebiete erteilten deutschen Reichspatente. Seit 1888 sind davon zwölf starke Bände erschienen.

Nikolaus Nikolajewitsch Zinin wurde am 25. August 1812 in dem Städtchen Schuscha jenseits des Kaukasus geboren. Wenige Tage nach seiner Geburt wurden ihm beide Eltern durch den Tod entrissen. Auch zwei Stiefschwestern, die sich des Kindes annahmen, sind wenige Jahre darauf gestorben. Er kam nun zu einem Oheim nach Saratow, wo er das Gymnasium besuchte. Schon in der Schule zeigte sich seine hervorragende Begabung, sein außergewöhnliches Gedächtnis wurde von seinen Mitschülern fast als ein Wunder angestaunt. Bald entwickelte sich bei ihm eine besondere Vorliebe für die Naturwissenschaften. Er studierte in Kasan hauptsächlich Mathematik. 1833 wurde er daselbst Repetitor bei dem physikalischen Lehrstuhl und bald darauf übernahm er außerdem noch Vorlesungen über analytische Mechanik; 1835 aber wurden ihm Vorträge über Chemie übertragen. 1838 wurde er zu seiner weiteren Ausbildung ins Ausland geschickt. Er ging zuerst nach Berlin, wo er unter Mitscherlich und Heinrich Rose chemische Studien machte, wandte sich aber bald darauf zu Liebig nach Gießen, bei dem er über ein Jahr blieb. Nachdem er noch die Schweiz, Frankreich und England bereist hatte, kehrte er 1840 nach Rußland zurück und erwarb in Petersburg den Doktorgrad. 1841 wurde er außerordentlicher Professor der Technologie in Kasan, 1847 ordentlicher Professor der Chemie an der medizinisch-chirurgischen Akademie in St. Petersburg.

Außer über Chemie hatte er zeitweilig auch über Physik. Mineralogie und Geologie zu lesen. 1859 trat er von diesem Lehramte zurück, übernahm aber 1864 die „Direktion der chemischen Arbeiten" an demselben Institut, welche er bis 1874 behielt. In dieser Stellung hielt er noch Vorlesungen über analytische Chemie, und auf Wunsch seiner Schüler über Geschichte der Chemie. Daneben versah er noch eine ganze Anzahl von Ämtern. — Seine vortrefflichen Charaktereigenschaften erwarben ihm viele Freunde, aber bei seiner unbestechlichen Wahrheitsliebe und der unter Umständen leidenschaftlichen Art, mit der er seine Meinung vertrat, hat er sich auch manche Feindschaft zugezogen. Bei den Angriffen solcher Gegner blieb er aber gleichgültig und ging meist mit satirischem Lächeln darüber hinweg.

Sein Laboratorium in der medizinisch-chirurgischen Akademie war nur schwach dotiert, so daß er sich mit bescheidensten Mitteln behelfen mußte; 1867 aber erbaute die Akademie der Wissenschaften ein chemisches Laboratorium, und in Verbindung damit eine Amtswohnung für den Direktor. — Zinins Lebensgewohnheiten waren sehr einfach, was teilweise wohl mit seiner, trotz kräftigem Körperbau, nicht ganz gesunden Konstitution zusammenhing. Im Herbst 1878 erkrankte er ernstlich, erholte sich noch einmal, aber am 6. Februar 1880 ist er einem schweren Nierenleiden erlegen.

Zinins folgenschwere Entdeckung der Reduktion aromatischer Nitroverbindungen zu den entsprechenden Aminen wurde schon erwähnt; ihre große Bedeutung für Wissenschaft und Technik bedarf keiner ausführlichen Darlegung. Außer dem Anilin stellte er selbst das Naphthylamin, Phenylendiamin, Naphthylendiamin und die Aminobenzoesäure dar. — Das Studium des Azobenzols führte ihn zur Entdeckung des Azoxybenzols und des Benzidins. Außerdem führte er zahlreiche Untersuchungen über Derivate des Benzaldehyds aus, besonders über Benzoin und Benzil; und noch vieles andere, was hier nicht im einzelnen aufgezählt werden kann.

Sir William Henry Perkin wurde am 12. März 1838 zu London geboren. Schon mit 15 Jahren trat er in das Royal College of Chemistry ein, um unter A. W. Hofmann Chemie zu studieren, mit 17 Jahren wurde er Hofmanns Assistent, und 1856, in seinem 18. Lebensjahre entdeckte er das Mauvein, den ersten Anilinfarbstoff. Wie diese Entdeckung, durch welche die In-

dustrie der Teerfarbstoffe begründet wurde, aus seinem Bestreben hervorgegangen war, ein Produkt des pflanzlichen Organismus, das Chinin synthetisch darzustellen, wurde schon erwähnt. Diese Entdeckung veranlaßte ihn, seine Stellung bei Hofmann aufzugeben und sich, entgegen dem Rate Hofmanns, der Industrie zu widmen. Die Einführung des neuen Verfahrens in die Technik stellte ihn vor ganz neue und vielseitige Aufgaben. Es mußten die technischen Methoden zur Darstellung und Reinigung der Ausgangsmaterialien neu geschaffen und die Darstellung des Farbstoffes den Verhältnissen des Großbetriebes angepaßt werden; dazu waren auch erst die hierfür geeigneten Apparate zu konstruieren. Dann aber mußten auch die Methoden aufgefunden werden, um den neuen Farbstoff auf den verschiedenen Textilfasern zu fixieren. Da er der erste basische Farbstoff war, so machte besonders seine Anwendung auf der Baumwolle Schwierigkeiten; das heute für diesen Zweck allgemein angewandte Tanninverfahren ist von Perkin erfunden worden. — Im Jahre 1857 begann der Bau seiner Fabrik in Greenford Green bei Sudbury, in der er 18 Jahre lang als Industrieller gewirkt hat. Das Mauvein wurde unter der Bezeichnung Aniline pourple in den Handel gebracht. Durch die violetten Triphenylmethan-Farbstoffe ist es später in den Hintergrund gedrängt worden. Als dann 1869 Graebe und Liebermann die Synthese des Alizarins geglückt war, hat sich Perkin diesem neuen, hoffnungsvollen Industriezweige mit Erfolg zugewendet. Nach Graebe und Liebermanns erstem Verfahren wurde bekanntlich Dibromanthrachinon durch Alkalischmelze in Alizarin übergeführt. Bald darauf haben sie dann gemeinsam mit Caro die teure Bromverbindung durch die Sulfosäure ersetzt, wodurch erst eine lebensfähige Alizarinindustrie geschaffen wurde. Perkin hat dieselbe Erfindung gleichfalls und unabhängig von den deutschen Chemikern gemacht, und auch sogleich die Fabrikation der Alizarinfarbstoffe mit Erfolg in die Hand genommen.

Neben dieser vielseitigen und energischen industriellen Tätigkeit fand er aber immer noch Zeit zu rein wissenschaftlicher Arbeit. und als er sich 1874 im Alter von erst 36 Jahren von der Industrie zurückziehen konnte, hat er noch ein Menschenalter der Forschung gelebt. 1877 veröffentlichte er seine Methode zur Darstellung der Zimtsäure durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Benzaldehyd, welche nach ihm als „Perkinsche Reaktion“

bezeichnet wird; nach derselben Methode hatte er aber schon während seiner industriellen Tätigkeit mehrere ähnliche Synthesen ausgeführt, so die des Cumarins im Jahre 1868. — Mit dem Jahre 1881 beginnt dann eine Reihe von Untersuchungen über die magnetische Rotation organischer Verbindungen, d. i. die Drehung der Polarisationsebene im magnetischen Felde, und ihre Beziehungen zur chemischen Konstitution, welche ihn lange Jahre beschäftigte.

Perkin hatte die Freude zu sehen, daß auch seine Söhne sich erfolgreich der Chemie widmeten. William Henry Perkin jun. ist Professor der Chemie in Oxford; seinen wichtigen, z. T. bahnbrechenden Arbeiten sind wir mehrfach begegnet. Der jüngere Arthur George Perkin, Professor in Leeds hat sich besonders um die Kenntnis natürlicher Farbstoffe verdient gemacht.

Im Jahre 1906 waren seit der Erfindung des Mauveins, und damit seit der Begründung der Teerfarbenindustrie, 50 Jahre verflossen. Dies wurde zum Anlaß einer Jubelfeier, an der Chemiker aller Kulturländer teilnahmen, und in deren Mittelpunkt Perkin stand. — Im folgenden Jahre, am 14. Juli 1907 ist er gestorben.

Heinrich Caro, einer der genialsten Erfinder auf dem Gebiete der chemischen Technik, wurde am 13. Februar 1834 in Posen geboren. 1859 kam er nach England, wo er sogleich tatkräftig in die damals neu entstandene Teerfarben-Industrie eingriff. 1866 siedelte er nach Deutschland über, beschäftigte sich zuerst im Heidelberger Universitäts-Laboratorium mit wissenschaftlichen Arbeiten und trat 1868 in die Badische Anilin- und Soda-Fabrik zu Ludwigshafen a. Rh. Diesem Werke, das sich im Laufe der Jahrzehnte zu einer der gewaltigsten chemischen Arbeitsstätten der Welt entwickelte, gehörte er bis 1889 als Mitglied des Vorstandes, dann noch als Aufsichtsrat an. Gestorben am 11. September 1910. — Caros Verdienste um die Teerfarben-Industrie sind der Hauptsache nach schon erwähnt. Hier sei nochmals auf die Entdeckung der Induline, des Eosins und des Methylenblau hingewiesen. Als wissenschaftlicher Fabrikleiter war er aber auch an der technischen Durcharbeitung vieler anderer Erfindungen, wie des künstlichen Alizarins, der Azofarbstoffe usw., höchst erfolgreich beteiligt. Ein besonderes Verdienst erwarb er sich um die Ausgestaltung des deutschen Patentwesens.

Caros Arbeiten kamen aber nicht nur der Technik zugute, sie

bewegten sich z. T. auch auf dem Felde reiner Wissenschaft. So hat er wesentlich an der Aufklärung der Rosanilin- und Rosolsäure-Gruppe mitgearbeitet, er entdeckte das Nitrosodimethylanilin, die „Carosche Säure" (Sulfomonopersäure) und vieles andere. — Von großer Bedeutung waren auch die Anregungen, die er, aus dem überreichen Schatze seiner Erfahrungen schöpfend, den hervorragenden chemischen Forschern, mit denen ihn vielfach freundschaftliche Bande verknüpften, für ihre Arbeiten gegeben hat.

Otto Nikolaus Witt wurde am 31. März 1853 in St. Petersburg geboren. Sein Vater Johannes Niklas Witt stammte aus Holstein, war ursprünglich Pharmazeut, widmete sich aber später der chemischen Technologie und wurde Professor am technischen Staatsinstitut in St. Petersburg. 1864 siedelte er nach München über, 1866 nach Zürich. — Die Mutter war in St. Petersburg geboren, als Kind eines eingewanderten Deutschen und einer Moskowitin. Otto N. Witt war also „zu drei Vierteln Germane, zu einem Viertel Russe".[57]) Seinen ersten Unterricht erhielt er in Rußland, das Studium der Chemie begann er 1871 am eidgenössischen Polytechnikum in Zürich unter Joh. Wislicenus und dem Technologen Emil Kopp. Schon im vierten Studiensemester übernahm er eine Stelle als Chemiker in der Eisenhütte Vulkan bei Duisburg; 1874 trat er in eine kleine Kattundruckerei bei Zürich, die er aber nach etwa sechs Monaten verließ, um seine Studien am Züricher Polytechnikum fortzusetzen. 1875 promovierte er und bald darauf trat er in die Anilinfarbenfabrik von Williams, Thomas und Dower in Brentford bei London ein, wo er das Chrysoidin und andere, als Tropaeoline bezeichnete Azofarbstoffe entdeckte. — 1882 ging er als Chemiker des Vereins chemischer Fabriken nach Mannheim, von wo aus er die sogenannte Neville-Winthersche 1,4-Naphtholsulfosäure als wichtige Azokomponente in die Technik einführte. — 1885 siedelte er nach Berlin über, wo er sich 1886 an der Technischen Hochschule habilitierte. 1891 wurde er daselbst ordentlicher Professor der chemischen Technologie. In der Nacht vom 22. zum 23. März 1915 starb er ganz plötzlich infolge eines Herzschlags.

[57]) Noelting, Nachruf, Ber. d. Deutsch. chem. Gesellsch., **49**. 1751 (1916).

Witt war ein Forscher von großer Fruchtbarkeit. Seine Arbeiten sind z. T. schon erwähnt. Eingehend beschäftigte er sich mit dem Studium der Indophenole und entdeckte die Eurhodine, eine freilich mehr theoretisch interessante als praktisch wichtige Klasse von Farbstoffen. — Um die Theorie der Farbstoffe erwarb er sich ein besonderes Verdienst durch die von ihm entwickelte Lehre der Chromophore und Auxochrome. Ersteres sind Atomgruppen dichterer Bindung, wie die Azo- und die Ketongruppe, deren Anwesenheit notwendig ist für die Färbung von Benzolderivaten; letzteres salzbildende Hydroxyl- und Amidgruppen, welche die Verwandtschaft zu den Textilfasern vermitteln. Diese Theorie erwies sich als außerordentlich fruchtbar; die Bedeutung der chromophoren und auxochromen Gruppen ist aber später etwas anders aufgefaßt worden. — Auch über die Färbung der Spinnfasern hat Witt eine Ansicht ausgesprochen, nach welcher die gefärbte Faser eine starre Lösung des Farbstoffs in der Faser darstellt.

Witt war nicht nur ein hervorragender Chemiker und Technologe, sondern ein Mann von vielseitigster Veranlagung. Im Jahre 1903 präsidierte er dem in Berlin tagenden internationalen Chemiker-Kongreß, wobei sein Organisationstalent und seine Sprachgewandtheit sich glänzend betätigten. Er veröffentlichte interessante Berichte über die Entwickelung der chemischen Industrie und die großen Weltausstellungen; von besonderem Interesse waren seine beiden Schriften „Die deutsche chemische Industrie in ihren Beziehungen zum Patentwesen“ und „Chemische Homologie und Isomerie in ihrem Einfluß auf Erfindungen aus dem Gebiete der organischen Chemie“. — Auch auf anderem als chemischem Gebiete ist er als fruchtbarer Schriftsteller hervorgetreten: er begründete und leitete die Zeitschrift „Prometheus“ etc.

Rudolf Nietzki wurde am 9. März 1847 zu Heilsberg in Ostpreußen als Sohn eines Predigers geboren. Ursprünglich Apotheker, wurde er später Assistent A. W. Hofmanns und ging dann, nach einer zweijährigen Fabrikpraxis, als Assistent zu van Bemmelen nach Leyden. Darauf war er mehrere Jahre in der Farbenindustrie tätig und habilitierte sich 1884 in Basel, wo er 1887 außerordentlicher und 1895 ordentlicher Professor wurde. Leider nötigte ihn ein sich entwickelndes Leiden, schon 1911 in den

Ruhestand zu treten. Er siedelte nach Freiburg in Baden über und starb am 22. August 1917 in Neckargemünd.

Durch die fünf Auflagen seiner „Chemie der organischen Farbstoffe" hat er ganze Generationen junger Chemiker in die Farbenchemie eingeführt. Seiner industriellen Tätigkeit verdankt die Farbentechnik zwei wichtige Azofarbstoffe: den „Biebricher Scharlach" und das beizenfärbende „Alizaringelb". — Nietzki hat aber in akademischer Stellung eine große Anzahl noch bedeutungsvollerer, z. T. bahnbrechender Arbeiten ausgeführt. Da sind zuerst zu nennen seine Untersuchungen über die Chinone. Von ihm rührt die jetzt allgemein angewandte Darstellung des Benzochinons durch Oxydation des Anilins her. Dann aber entdeckte er die polychinoiden Verbindungen, von denen hier nur das Trichinoyl oder Hexaketohexamethylen erwähnt sei. Dieses gibt durch Reduktion Hexaoxybenzol, dessen Kaliumsalz mit dem von Gmelin entdeckten Kohlenoxydkalium identisch ist. — Von seinen Untersuchungen auf dem Farbstoffgebiete ist zunächst die über das Anilinschwarz zu nennen, dessen Kenntnis er erheblich förderte, wenn er auch nicht die volle Aufklärung seiner Konstitution herbeiführen konnte. Von besonderer Wichtigkeit waren seine Untersuchungen über die Safranine, aus denen schließlich, entgegen seiner eigenen ursprünglichen Ansicht, die obige symmetrische Formel hervorging. — In die Diskussion über die Konstitution der Phthaleinsalze griff er wirksam ein durch Darstellung laktoider und chinoider Fluoresceïnäther, sowie eines chinoiden intensiv gefärbten Esters des Tetrabromphenolphthaleins. — Endlich ist zu nennen seine Untersuchung über die durch Einwirkung von Cyankalium auf Pikrinsäure entstehende Isopurpursäure. Er folgerte für sie die Formel eines Dinitrodicyanaminophenols, in welcher aber später durch Borsche die NH_2-Gruppe durch den Hydroxylaminrest NH . OH ersetzt wurde.

Das periodische System der Elemente.

Wie wir sahen, hat der Engländer Prout in der nach ihm benannten Hypothese, nach welcher die Atomgewichte der Elemente ganze Vielfache von dem des Wasserstoffs sein sollten, dem Gedanken Ausdruck gegeben, daß die Atome der Elemente sich aus den kleinsten Teilchen einer Urmaterie zusammensetzen, und daß diese Urmaterie der Wasserstoff sei. Diese Annahme hat schon durch die Atomgewichtsbestimmungen von Berzelius keine Bestätigung gefunden. Da ihr aber doch eine gewisse innere Wahrscheinlichkeit zugeschrieben wurde, so hielt man es nicht für überflüssig, sie immer wieder sorgfältig zu prüfen. Diese Prüfung fiel freilich jedesmal negativ aus. Im Jahre 1843 veröffentlichte der Genfer Chemiker Marignac sehr genaue Atomgewichtsbestimmungen des Silbers, welche zu der Zahl 107,928 führten, also sehr nahe zu 108, aber doch bestimmt davon verschieden. — In den Jahren 1860—67 führte der Belgier Jean Servais Stas unter Anwendung ganz besonderer Vorsichtsmaßregeln Atomgewichtsbestimmungen des Silbers, der Halogene und des Schwefels aus; er ermittelte für das Silber die Werte 107,929 und 107,931, also fast genau übereinstimmend mit Marignac. Hiernach mußte man die Proutsche Hypothese eigentlich endgültig fallen lassen. Aber der Gedanke, daß zwischen den einzelnen Elementen doch ein innerer Zusammenhang bestehen müsse, ließ sich nicht abweisen, und es waren auch schon frühzeitig Tatsachen bekannt, welche zugunsten dieser Vermutung sprachen. Im Jahre 1829 lenkte der Jenaer Professor Döbereiner die Aufmerksamkeit darauf, daß in gewissen Gruppen von drei einander nahe stehenden Elementen auffallende Beziehungen der Atomgewichte zu erkennen seien. So in der Gruppe der Alkalimetalle, der Halogene, der alkalischen Erdmetalle und in der des Schwefels, Selens und Tellurs. In einer solchen Gruppe ist das Atomgewicht eines Elementes nahezu das Mittel aus denen der beiden

andern, z. B. Li = 7; K = 39; Na = 23 = $\frac{7 + 39}{2}$. — Eine andere Gruppe bilden die Platinmetalle Platin, Iridium und Osmium, deren Atomgewichte 195, 193 und 191 einander sehr nahe stehen. — Solche dreigliedrige Gruppen bezeichnete Doebereiner als Triaden.

Einen Schritt weiter ging zwanzig Jahre darauf der spätere Begründer der wissenschaftlichen Gesundheitslehre Max v. Pettenkofer. In einer denkwürdigen, der Münchener Akademie am 12. Januar 1850 vorgelegten Abhandlung „über die regelmäßigen Abstände der Äquivalentzahlen der sogenannten einfachen Radikale" wies er darauf hin, daß in verschiedenen natürlichen Gruppen die Differenzen zwischen den Äquivalentgewichten der nach ihren Eigenschaften geordneten Elemente nahezu gleich groß seien. In der Gruppe der Alkalimetalle ist diese Differenz gleich 16; in andern Doebereinerschen Triaden ist sie annähernd 3 × 16. Pettenkofers Versuch war freilich noch recht unvollkommen, da zu seiner Zeit die Äquivalent- oder Atomgewichte vieler Elemente noch nicht genau genug bestimmt waren. Das fühlte er auch selbst und richtete deshalb an die Akademie die Bitte, ihm eine Beihilfe von 200 fl. zu gewähren, um ihm die Ausführung genauerer Bestimmungen zu ermöglichen; die Akademie aber erklärte, diesen Betrag nicht aufbringen zu können. — Im Jahre 1900 ließ die Deutsche chemische Gesellschaft zur Erinnerung an diese Geistestat eine Münze prägen mit dem ausdrucksvollen, von Adolf Hildebrands Meisterhand modellierten Kopfe Max v. Pettenkofers. — Ähnliche Ideen entwickelte Dumas 1851.

Im Jahre 1864 versuchte Newlands, die Elemente nach den Atomgewichten systematisch zu ordnen, und machte darauf aufmerksam, daß jedes achte Element in seinen Eigenschaften gewisse Ähnlichkeiten mit dem ersten besitzt. Er nannte dies das „Gesetz der Oktaven".

Hiermit ist Newlands dem periodischen System der Elemente schon nahe gekommen. Eine folgerechte und allseitige Durcharbeitung desselben war aber dem Deutschen Lothar Meyer und dem Russen Mendelejeff vorbehalten, welche 1869 gleichzeitig und unabhängig voneinander die Grundgedanken dieses Systems entwickelten. Diese sind jetzt so allgemein bekannt, daß es nicht nötig sein wird, sie hier im einzelnen darzulegen. Es sei nur daran

erinnert, daß darin die Elemente nach steigenden Atomgewichten in acht Gruppen geordnet wurden, deren jede die schon längst nach ihren Eigenschaften zu natürlichen Gruppen zusammengefaßten Elemente enthält. Es wurde deshalb auch als natürliches System der Elemente bezeichnet. Die Eigenschaften der Elemente erscheinen danach als periode Funktion ihrer Atomgewichte. Beispielsweise steigt die Maximalvalenz von der ersten bis zur siebenten Gruppe regelmäßig an, während die Minimalvalenz von der ersten bis zur vierten Gruppe gleichmäßig ansteigt, um dann bis zur siebenten Gruppe ebenso wieder abzunehmen. Besonders deutlich zeigt sich die Periodizität bei den Atomvolumen, was Lothar Meyer in seiner bekannten graphischen Darstellung sehr anschaulich gemacht hat.

Zur Zeit seiner Aufstellung zeigte das periodische System beträchtliche Lücken. Mendelejeff deutete sie durch die Existenz noch unbekannter Elemente, und er hatte die Kühnheit, nicht nur deren Vorhandensein, sondern auch ihre Eigenschaften vorauszusagen. Diese Voraussagen haben sich bald darauf glänzend bestätigt: das von Mendelejeff in der dritten Gruppe angenommene „Ekaaluminium" entdeckte 1875 Lecoq de Boisbaudran, er nannte es Gallium; und 1886 entdeckte Clemens Winkler im Argyrodit das Germanium, welches bis in die kleinsten Einzelheiten seiner physikalischen und chemischen Eigenschaften mit den von Mendelejeff seinem „Ekasilicium" zugeschriebenen übereinstimmte. Ebenso fand die Vorhersage des „Ekabors" ihre Bestätigung in der Entdeckung des Scandiums durch Nilson im Jahre 1879.

Es wurde bald klar, daß das periodische System ein wichtiges Hilfsmittel zur Kontrolle der Atomgewichte werden könne. Manche Elemente erhielten nach den ihnen damals zugeschriebenen Atomgewichten einen Platz im periodischen System, welcher mit ihren Eigenschaften nicht verträglich zu sein schien. Ein Beispiel dafür ist das Beryllium, von dem es zweifelhaft war, ob seinem Oxyd die Formel BeO oder Be_2O_3 und demnach dem Metall das Atomgewicht 9 oder 13,5 zukomme. Seine Eigenschaften wiesen ihm einen Platz in der zweiten Gruppe zwischen Lithium und Bor und damit das Atomgewicht 9 an, was später durch die Dampfdichtebestimmung des Chlorids bestätigt wurde. — Dem Indium schrieb man ursprüng-

lich das Atomgewicht 76 und seinem Oxyd die Formel InO zu. Da es aber einen Alaun bildet, so lag es nahe, das Oxyd In_2O_3 zu formulieren und ihm das Atomgewicht 114 zu erteilen, eine Vermutung, welche Bunsen durch Bestimmung der spezifischen Wärme bestätigte. So erst war es möglich, dem Indium seinen Platz in der dritten Gruppe des periodischen Systems anzuweisen, wie er seinen Eigenschaften entspricht.

Eine Schwierigkeit bereitete das Tellur, dessen Atomgewicht etwas größer gefunden wurde als das des Jods. Dieses steht mit den übrigen Halogenen in der siebenten Gruppe, das Tellur dagegen mußte nach seinen Beziehungen zum Schwefel und Selen zweifellos in die sechste Gruppe verwiesen werden. Da über das Atomgewicht des Jods besonders nach den Bestimmungen von Stas kein Zweifel bestand, so vermutete man, daß das Atomgewicht des Tellurs fehlerhaft bestimmt war, sei es, daß die analytischen Methoden ungenau waren, oder daß das Tellur noch nicht in vollkommener Reinheit vorgelegen habe. Infolgedessen wurden bis in die neueste Zeit wiederholt Bestimmungen ausgeführt, welche aber die Anomalie nicht beseitigt haben. Die sorgfältigsten Bestimmungen führten zu den Werten Te = 127,5 und J = 126,92. — Ähnlich lag die Sache bei dem Elementenpaare Nickel und Kobalt und bei dem später entdeckten Argon im Vergleich mit Kalium.

Später ergaben sich noch andere Schwierigkeiten. Für viele Metalle der zahlreichen seltenen Erden, welche nach ihren Eigenschaften in die dritte und vierte Gruppe gehören, war im periodischen System kein Platz mehr. Für die in den neunziger Jahren des vorigen Jahrhunderts entdeckten Gase der Argongruppe mußte auch erst ein Platz geschaffen werden; und die radioaktiven Elemente konnten z. T. gleichfalls in das System nicht eingeordnet werden.

Trotz dieser Schwierigkeiten hat sich das periodische System, wie wir sahen, als eine wertvolle Ergänzung der älteren Methoden zur Entscheidung zwischen verschiedenen möglichen Atomgewichten erwiesen. Seine theoretische Bedeutung liegt hauptsächlich darin, daß es dem alten Gedanken einer inneren Beziehung zwischen den einzelnen Elementen eine feste Grundlage gegeben hat. Die Proutsche Hypothese konnte es freilich in ihrer ursprünglichen Gestalt nicht zu neuem Leben erwecken, wohl aber die philosophische An-

schauung, aus der sie hervorgegangen ist. Die neueste Zeit hat viele Versuche gebracht, dem periodischen System eine neue Gestalt zu geben, welche den bestehenden Schwierigkeiten Rechnung tragen soll. Darüber ist später zu berichten.

Mit dem periodischen System beginnt aber auch eine neue Zeit der Entwickelung für die anorganische Chemie, die Jahrzehnte lang durch den glänzenden Aufschwung der organischen Chemie in den Hintergrund gedrängt worden war. Zahlreiche Forscher wandten sich dem wieder erschlossenen Arbeitsfelde zu, das überdies durch den Einfluß der neueren physikalischen Chemie in ungeahnter Weise befruchtet wurde. Es entstanden moderne Lehr- und Handbücher und zur Aufnahme der reichen Forschungsergebnisse die 1892 von Gerhard Krüss begründete Zeitschrift für anorganische Chemie.

Eine besondere Wichtigkeit für Wissenschaft und Praxis erlangte in neuerer Zeit die immer mehr verfeinerte Ausbildung der Atomgewichtsbestimmung. Auf diesem Gebiete haben sich u. a. der Genfer Phil. Guye, der Böhme Bohuslav Brauner und der Amerikaner Theodore W. Richards große Verdienste erworben. Im Jahre 1898 wurde von der Deutschen chemischen Gesellschaft eine aus H. Landolt, W. Ostwald und K. Seubert bestehende Kommission eingesetzt, um die Frage zu regeln, welche Atomgewichte den praktisch-analytischen Rechnungen zugrunde zu legen seien. Sie kam zu dem Ergebnis, daß als Grundlage für die Berechnung der Atomgewichte das Atomgewicht des Sauerstoffs = 16,000 anzunehmen ist, und stellte in einer Tabelle die für den Gebrauch in der Praxis damals wahrscheinlichsten Atomgewichte der Elemente zusammen. Mit der Grundlage O = 16 lebte die alte Berzeliussche Sauerstoffeinheit O = 100 in anderer Form wieder auf. Sie stieß anfangs auf lebhaften Widerspruch, der aber im Laufe der Jahre verstummte, so daß schließlich die Grundlage O = 16 allgemein angenommen wurde. Der Wasserstoff erhielt danach das Atomgewicht 1,008. Im Jahre 1900 trat eine ständige internationale Kommission zusammen, welche jedes Jahr in einer Tabelle die zurzeit wahrscheinlichsten Atomgewichte zur Kenntnis brachte. Der Krieg hat ihre Arbeiten unterbrochen, vor kurzem aber wurde eine neue Kommission nur aus Angehörigen der Ententeländer gebildet, welche sich ohne jede Be-

rechtigung international nennt. Deshalb wird die so wichtige Angelegenheit nun wieder von der Deutschen chemischen Gesellschaft selbständig bearbeitet, welche soeben, während des Druckes dieser Blätter, die Tabelle für das Jahr 1921 veröffentlicht hat.

Johann Wolfgang Doebereiner, geboren den 15. Dezember 1780 in Bug bei Hof, erlernte die Pharmazie und wurde 1810 Professor der Chemie, Pharmazie und Technologie in Jena, wo er zu dem Großherzog Karl August und zu Goethe in Beziehung trat. Letzteren mußte er über alle Fortschritte der Chemie durch Mitteilungen und Versuche auf dem Laufenden halten. Gestorben in Jena 24. März 1849. — In weiteren Kreisen wurde er durch das nach ihm benannte Feuerzeug bekannt, welches auf der von ihm entdeckten katalytischen Entzündung des Wasserstoffs durch Platinschwamm beruht. In dasselbe Gebiet gehört die von ihm 1822 ausgeführte glatte Oxydation des Alkohols zu Essigsäure mittels Platinschwarz. — Auf Grund seiner Versuche über die Zersetzung der Oxalsäure durch Schwefelsäure folgerte er, daß die wasserfrei gedachte Oxalsäure aus „einem Atom Kohlensäure und einem Atom Kohlenoxyd" besteht. Er entdeckte den Aldehyd, den er als Sauerstoffäther bezeichnete und dessen Natur später durch Liebig richtig erkannt wurde. Auch Furfurol, Äthylsulfid und Schwefelsäureanhydrid sind von ihm zuerst dargestellt worden. — Für die organische Elementaranalyse hat er 1815, gleichzeitig mit Berzelius und Gay-Lussac, das Kupferoxyd als Sauerstoffquelle vorgeschlagen. — In seinem 1826 erschienenen Grundriß der allgemeinen Chemie bezeichnete er als einer der ersten die organische Chemie als die Chemie der Kohlenstoffverbindungen.

Jean Servais Stas, geboren 20. September 1813 zu Loewen, mußte sich aus dürftigen Verhältnissen herausarbeiten und studierte Medizin, wandte sich aber schon frühzeitig der Chemie zu. 1835 entdeckte er gemeinsam mit de Koninck in der Wurzelrinde des Apfelbaums das Phloridzin, zu dessen näherer Untersuchung er sich nach Paris zu Dumas begab. Hier stellte er die Natur dieses Körpers als Glykosid fest. Gemeinsam mit seinem Lehrer studierte er dann die Einwirkung von Kalikalk auf Alkohole, wobei diese in die zugehörigen Säuren übergehen. Dann verbanden

sich beide zu einer genaueren Atomgewichtsbestimmung des Kohlenstoffs, für welchen damals ein zu hoher Wert angenommen wurde. Die 1841 veröffentlichten Versuche von Dumas und Stas führten zu dem richtigen Werte 12. — Später übernahm Stas die materiell sehr bescheidene Stellung eines Professors der Chemie an der Militärschule in Brüssel. In dieser war er über ein Vierteljahrhundert mit großem Erfolge tätig, mußte sie aber infolge eines Kehlkopfleidens vorzeitig niederlegen. Da er die vorgeschriebenen 30 Dienstjahre nicht hatte, erhielt er keine Pension, dafür wurde ihm die Stelle eines Commissaire des monnaies im belgischen Finanzministerium übertragen. Aber auch diese Stellung gab er bald wieder auf, da das Ministerium eine Maßregel durchführte, welche nach seiner Überzeugung das Landesinteresse gefährdete. — Er starb in Brüssel 13. 12. 1891.

Die mit Dumas ausgeführte Atomgewichtsbestimmung des Kohlenstoffs war bestimmend für Stas' wichtigste Lebensarbeit. Auf Grund des neu ermittelten Kohlenstoff-Atomgewichtes in Verbindung mit den damals für Wasserstoff, Stickstoff und Sauerstoff geltenden Werten wurde die fast in Vergessenheit geratene Proutsche Hypothese wieder in den Vordergrund des Interesses gerückt. Er unternahm deshalb eine Anzahl weiterer Atomgewichtsbestimmungen in der Erwartung, dadurch neue Beweise für die Richtigkeit dieser Annahme zu erlangen. Wir haben bereits gesehen, daß seine mühevollen Arbeiten gerade zu dem entgegengesetzten Schlusse führten. „Je le dis hautement, lorsque j'entrepris mes recherches, j'avais une confiance presque absolue dans l'exactitude du principe de Prout" — schließlich erklärt er aber, daß dies eine Täuschung — „une illusion" — gewesen sei.

Weiter beschäftigte sich Stas auch mit spektroskopischen Untersuchungen, durch welche er, entgegen einer Behauptung von anderer Seite, feststellte, daß die Metallspektren bei Temperaturen von 2200—2500° dieselben seien wie bei mäßigeren Temperaturen, eine Zersetzung der Metalle daher nicht erfolge. — Stas war auch ein Begründer der gerichtlichen Chemie: das von ihm ausgearbeitete Verfahren zur Ermittelung der Alkaloide wird mit den Ergänzungen von Julius Otto im wesentlichen noch heute befolgt.

Persönlich war Stas von großer Anspruchslosigkeit; zugleich ein fester, furchtloser Charakter, der seine Überzeugung überall ver-

trat, unbekümmert um die Folgen, welche dieses Verhalten für ihn haben konnte.

Jean Charles Galissard de Marignac wurde am 24. April 1817 in Genf geboren. Er stammte aus einer vornehmen Familie des Languedoc, die im 18. Jahrhundert nach Genf geflüchtet war. Mütterlicherseits war er der Neffe des Apothekers Aug. Le Royer, der als Chemiker und Physiologe angesehen war und dessen Laboratorium einen Sammelpunkt hervorragender Gelehrter des damaligen Genf bildete. Zu ihnen gehörte auch Dumas. Charles Marignac zeigte frühzeitig Neigung zur Mathematik und studierte von 1833—35 an der Ecole polytechnique in Paris; 1837—39 an der Ecole des mines, von wo aus er mit wissenschaftlichen Aufträgen nach Schweden, Norwegen, Dänemark und Deutschland geschickt wurde; diese Reise brachte ihn in Berührung mit Berzelius, Liebig, Wöhler u. a. Den Winter 1840 brachte er bei Liebig in Gießen zu, worauf er vorübergehend eine Stelle an der Porzellan-Manufaktur in Sèvres inne hatte. Obwohl ihm hier eine glänzende Zukunft in Aussicht stand, nahm er einen Ruf an die Akademie seiner Vaterstadt an, wo er 1841 Professor der Chemie, 1845 dazu auch Professor der Mineralogie wurde. In der sehr bescheidenen Stellung blieb er ohne Rücksicht auf die mittelmäßige Einrichtung seines Laboratoriums, auf die Feuchtigkeit und das oft unzureichende Licht, bis ihn 1878 sein Gesundheitszustand zum Rücktritt nötigte. Eine Menge von Instrumenten bezahlte er aus eigener Tasche; die Laboratoriumskosten bestritt er allein. — Marignac verbrachte noch lange Jahre schweren körperlichen Leidens, bis ihn endlich der Tod am 15. April 1894 erlöste.

Unter dem Einflusse Liebigs führte Marignac seine einzige Untersuchung aus der organischen Chemie aus, sie behandelte die Einwirkung der Salpetersäure auf Naphthalin und Phthalsäure; im Laufe derselben entdeckte er die Phthalaminsäure und das Phthalimid. — Bald aber wendete er sich seiner eigentlichen Lebensaufgabe zu: der genauesten Bestimmung der Atomgewichte. Wie Stas sah auch er sich hierzu veranlaßt durch den Wunsch, Beweise für die Berechtigung der Proutschen Hypothese zu erhalten. Von nicht weniger als 28 Elementen bestimmte er die Atomgewichte. Diese mühevollen Arbeiten führte er ganz allein aus, ohne Mitarbeiter, ohne Assistenten, selbst ohne Laboratoriumsdiener. Im Zusammenhange damit

stehen seine kristallographischen Untersuchungen, welche die Auffindung neuer Beweise für Mitscherlichs Gesetz des Isomorphismus bezweckten. Dieses hielt er für die Hauptstütze der Atomgewichtsbestimmung. — Wie wir schon sahen, führten seine Untersuchungen nicht zu einer Bestätigung der Proutschen Hypothese. Trotzdem konnte er sich nicht entschließen, sie ganz fallen zu lassen. Er zog die Möglichkeit in Betracht, daß viele zusammengesetzte Körper einen zwar geringen, aber doch merklichen Überschuß eines ihrer Bestandteile enthalten; als Beispiel dafür galt ihm das „Schwefelsäuremonohydrat", welches beim Erhitzen Dämpfe von Schwefeltrioxyd entwickelt so lange, bis es etwa 1 pCt. Wasser enthält, worauf es dann mit dieser Zusammensetzung unverändert überdestilliert.

Marignac hat auch eine Reihe physikalischer Untersuchungen ausgeführt, welche mit seinem Hauptarbeitsgebiet in Beziehung standen, besonders über die spezifische Wärme von Salzlösungen; seine mineralogischen Arbeiten und eine Abhandlung über den Foucaultschen Pendelversuch liegen auf einem andern Gebiete. Dasselbe gilt von seiner wichtigen Untersuchung des Ozons. Schönbein, der Entdecker dieses Körpers, hielt es für wasserstoffhaltig und ließ es dahingestellt, ob es eine isomere Modifikation des Wasserstoffsuperoxydes ist oder eine sauerstoffreichere Verbindung als dieses. Marignac hat 1845 den Nachweis geführt, daß das Ozon keinen Wasserstoff enthält.

Max v. Pettenkofer wurde am 3. Dezember 1818 als Sohn des Landwirtes Johann Baptist Pettenkofer in der „Einöde" Lichtenheim bei Neuburg an der Donau geboren. Der Anbau des Donaumoses brachte nicht den gehofften Erfolg, so daß es den Eltern sehr schwer wurde, ihre acht Kinder aufzuziehen. Zu Hause herrschte größte Sparsamkeit und Einfachheit, aber Max fühlte sich glücklich mit seiner Herde im einsamen Moos. Tiefes Empfinden für die Schönheit der Natur und schwärmerische Sehnsucht nach ihr blieben ihm für sein ganzes Leben. 1827 nahm ihn des Vaters Bruder Franz Xaver, der Königl. Hof- und Leibapotheker in München geworden war, zu sich, um ihm eine höhere Ausbildung zu ermöglichen. Das Kind des Landes fühlte sich zwischen den städtischen Mauern sehr bedrückt und betete inbrünstig zur Mutter Gottes, sie möchte ihn durch ein Wunder wieder hinaus versetzen in sein

geliebtes Moos. Aber das Wunder geschah nicht und der junge Max wurde ein ausgezeichneter Schüler. Mit Begeisterung las er die griechischen und lateinischen Klassiker und wäre am liebsten Philologe geworden; aber der Onkel bestimmte ihn zum Apotheker. 1839 trat er als Lehrling in die Königl. Hofapotheke, aus der er aber plötzlich infolge eines Zerwürfnisses mit dem Onkel entwich, worauf er sein Glück als Schauspieler versuchte. Diese Episode endete jedoch sehr bald, er versöhnte sich mit dem Onkel und verlobte sich mit dessen Tochter. Aber aus der Hofapotheke blieb er verbannt. Der Onkel erklärte, einen Menschen, der Komödiant geworden sei, könne man unmöglich mehr für eine Anstellung in der Königl. Hof- und Leibapotheke empfehlen; ein solcher Mensch eigne sich höchstens noch zum Mediziner! — Auch ihm seine Tochter zu geben trug er kein Bedenken. Pettenkofer nahm nun das Studium der Pharmazie wieder auf, zugleich aber studierte er Medizin; 1843 bestand er die pharmazeutische und die ärztliche Staatsprüfung sowie die Promotion zum Doktor der Medizin. — Er arbeitete dann bei Scherer in Würzburg, 1844 in Gießen bei Liebig. 1845 wurde er Assistent am Hauptmünzamt in München, 1847 daselbst außerordentlicher Professor der medizinischen Chemie. Nach dem Tode des Onkels Franz Xaver ernannte ihn König Max II. zum Hofapotheker; 1852 wurde er Ordinarius für medizinische Chemie, 1865 erhielt er das durch seinen Einfluß neu begründete Ordinariat für öffentliche Gesundheitslehre.

Nach schweren Verlusten in seiner Familie befiel ihn selbst im hohen Alter eine Erkrankung, die ihn zur Verzweiflung trieb. Sie drückte schließlich dem Dreiundachtzigjährigen den Revolver in die Hand, mit dem er in der Nacht vom 9. zum 10. Februar 1901 seinem Leben ein Ende bereitete.

Pettenkofer war eine kräftige, urwüchsige Natur, von warmem Empfinden, das gelegentlich in formenschönen Sonetten zum Ausdrucke kam. Seine wissenschaftliche Tätigkeit begann er mit chemischen und physiologisch-chemischen Arbeiten. So entdeckte er im Harn einer Vegetarierin reichliche Mengen von Hippursäure, und stellte fest, daß die Rotfärbung des Speichels mit Eisenchlorid auf der Anwesenheit von Rhodanverbindungen beruht. — Seine Abhandlung über die regelmäßigen Abstände der Atomgewichte, durch die er ein Vorläufer des periodischen Systems wurde, ist bereits erwähnt.

Pettenkofers Sinn war aber vor allem auf praktische Fragen gerichtet. So war er der Münze durch wichtige Untersuchungen sehr nützlich. 1847 gelang ihm die Herstellung eines antiken Glasflusses, des von Plinius dem jüngeren beschriebenen Hämatinons und bald darauf auch die des venetianischen Aventuringlases. Ferner arbeitete er über die Erhärtung des Zementes und mit besonderem Erfolg über die Herstellung von Leuchtgas durch Destillation des Holzes. — 1851 wurde er durch ein ihm übertragenes Gutachten auf das Gebiet seines späteren Schaffens gelenkt. Durch Beschäftigung mit Fragen der Heizung wurde er auf die Porosität des Mauerwerks und deren Bedeutung für den Luftwechsel in menschlichen Wohnungen aufmerksam. — Von besonderer Bedeutung wurde seine Verbindung mit seinem früheren Schüler, dem Physiologen Carl Voit. Mit ihm führte er Versuche über den Stoffwechsel beim gesunden und kranken Menschen und bei Tieren aus, für welche er seinen berühmten Respirationsapparat konstruierte. — Das Verfahren zur Darstellung des Fleischextraktes in Fray Bentos wurde in der Hofapotheke wesentlich unter Pettenkofer ausgearbeitet. — Auch ein ausgezeichnetes Verfahren zur Regeneration von Ölgemälden rührt von ihm her. — 1855 begann er seine ausgedehnten epidemologischen Forschungen zunächst über die Cholera, die er später auch auf den Typhus ausdehnte. Für die Verbreitung dieser Krankheiten machte er besonders die Bodenbeschaffenheit und die Grundwasserverhältnisse verantwortlich. Seine Theorie rief einen heftigen Kampf der Meinungen hervor, aus dem er nicht als unbestrittener Sieger hervorging; aber sein praktischer Sinn hat auch auf diesem Gebiete unberechenbaren Nutzen gestiftet: München, das er aus einer der ungesundesten zu einer der gesundesten Städte gemacht hat, verehrt ihn, neben König Ludwig I., als seinen größten Wohltäter.

Julius Lothar Meyer, geboren 19. August 1830 zu Varel a. d. Jade als Sohn des Amtsphysikus Friedr. Aug. Meyer. Er war ein schwächliches Kind und litt während der Schulzeit so sehr an heftigem Kopfweh, daß der Vater ihn zu dem Schloßgärtner der großherzoglichen Sommerresidenz Rastede in die Lehre gab. Hier kräftigte er sich aber so bald, daß er schon nach einem Jahre in die Schule zurückkehren konnte. Sein offener Sinn für die lebende Natur, den er wohl von der Mutter geerbt hatte, war aber durch die

gärtnerische Tätigkeit und einen vortrefflichen Unterricht in der Schule noch weiter entwickelt worden und ist ihm bis zuletzt treu geblieben. 1851 bezog er die Universität Zürich zum Studium der Medizin. Hier lernte er in Löwigs Laboratorium Hans Landolt kennen, zu dem er später in ein nahes Freundschaftsverhältnis trat. Er setzte seine Studien in Würzburg fort, wo er 1854 zum Dr. med. promoviert wurde. Dann ging er zu Bunsen nach Heidelberg, 1856 nach Königsberg, um bei Fr. Neumann dessen berühmte Vorlesungen über mathematische Physik zu hören, und traf hier mit seinem Bruder, dem Physiker Oskar Emil Meyer, zusammen. 1858 erwarb er auch noch den philosophischen Doktorgrad in Breslau und habilitierte sich 1859 an der dortigen Universität. Im gleichen Jahre übernahm er daselbst die Leitung des chemischen Laboratoriums im physiologischen Institut der Universität und hielt im Laufe der nächsten Jahre Vorlesungen über Pflanzen- und Tierchemie, physiologische Chemie, Photochemie, Gasanalyse, Maßanalyse etc. 1864 kam auch der Bruder Oskar Emil nach Breslau, wo er zunächst Extraordinarius und bald darauf Ordinarius wurde. — 1866 siedelte Lothar Meyer nach Neustadt-Eberswalde über als Dozent an der Königl. Forstakademie. In dem Berufungsschreiben heißt es: „Ihr Lehrfeld würde zwar nur das Gebiet der gesamten anorganischen Naturwissenschaften, also insbesondere Mineralogie, Chemie und Physik umfassen, aber auch auf Botanik sich ausdehnen müssen, soweit das Bedürfnis sich ergeben sollte.“ (!) — Im Jahre 1868 erhielt er die ordentliche Professur für Chemie am Polytechnikum in Karlsruhe; 1876 ging er als Nachfolger Fittigs nach Tübingen, wo er eine auf viele Jahre ausgedehnte fruchtbare Tätigkeit entfaltete. — Am 11. April 1895 machte ganz plötzlich ein Gehirnschlag infolge Arterienverkalkung seinem tätigen Leben ein Ende.

Lothar Meyers erste selbständige Forschungen betrafen physiologisch-chemische Gegenstände: die Gase des Blutes und die Einwirkung des Kohlenoxyds auf Blut. Später beschäftigten ihn Fragen auf anorganisch-, organisch- und physikalisch-chemischem Gebiete. Durch mehrere dieser Untersuchungen lieferte er Bestätigungen für das Gesetz der Massenwirkung von Guldberg und Waage. Seine größte wissenschaftliche Tat war aber die Begründung des periodischen Systems der Elemente, in deren Ruhm er sich mit dem Russen

Mendelejeff teilt. Darüber ist schon ausführlich berichtet. — Auch das Verdienst, das er sich um die Ausbreitung der neueren Lehren durch sein Buch „Die modernen Theorien der Chemie und ihre Bedeutung für die chemische Statik" erworben hat, wurde schon gewürdigt. Es erschien in 5 Auflagen und wurde ins Englische und Französische übersetzt. In späteren Jahren veröffentlichte er noch die „Grundzüge der theoretischen Chemie". — Lebhaftes Interesse hatte er auch für die Entwickelung des höheren Schulwesens; in der öffentlichen Diskussion trat er für eine einheitliche Mittelschule von wesentlich gymnasialem Charakter ein. — Seine naturwissenschaftliche Weltanschauung legte er 1895 in seiner Tübinger Rektoratsrede, wenige Wochen vor seinem Tode, nieder; sie gipfelte in den Worten: „Auf sittlichem Gebiete fühlt und denkt der unabhängigste und selbständigste Naturforscher nicht anders als jeder andere gute und edele Mensch. Er denkt es vielleicht noch sicherer und klarer, weil er erkennt, daß die edle Handlung ihren Lohn in sich selbst birgt und daher weder einer Hoffnung auf Belohnung, noch einer Furcht vor Strafe bedarf."

Dimitri Iwanowitsch Mendelejeff wurde am 27. Januar 1834 a. St. zu Tobolsk in Sibirien als vierzehntes und letztes Kind des dortigen Gymnasialdirektors Iwan Mendelejeff geboren. Der Vater erblindete frühzeitig und starb 1847. Da mußte die hochbedeutende Mutter die zahlreiche Familie erhalten. Sie übernahm von ihrem Bruder eine verwahrloste Glasfabrik, die sie in der Tat so weit in Gang brachte, daß dadurch die Erziehung ihrer Kinder ermöglicht wurde. Auch unter diesen Verhältnissen war ihr Haus der Sammelpunkt der Intelligenz von Tobolsk. Die Kinder erzog sie in Gottesfurcht und wandte ihre Fürsorge auch den Arbeitern der Fabrik zu. Im Jahre 1848 wurde die Fabrik durch Feuer zerstört, wodurch die Familie in eine sehr schwierige Lage kam. Nach mehreren fehlgeschlagenen Versuchen gelang es der schon leidenden Mutter 1850, ihren Dimitri Iwanowitsch als Stipendiat und Pensionär der Regierung in der physiko-mathematischen Fakultät des Pädagogischen Institutes zu St. Petersburg unterzubringen, dann segnete sie ihn mit dem Muttergottesbilde und starb. — An dem Pädagogischen Institut wirkten als Lehrer ausgezeichnete Gelehrte, die Chemie lag in den Händen von Woskresensky, dem Entdecker des Chinons; auch in materieller Hinsicht war für die Pensionäre vorzüglich gesorgt. Mendelejeff, der

zu der Beschäftigung mit den alten Sprachen durchaus keine Neigung hatte und auf dem Gymnasium ein schlechter Schüler gewesen war, entfaltete nun seine große Begabung. Obwohl er kränklich war und einen großen Teil seiner Studienzeit im Lazarett verbrachte, bestand er 1855 glänzend die Abgangsprüfung, für die er mit einer goldenen Denkmünze ausgezeichnet wurde. — Wegen seiner zerrütteten Gesundheit wurde er darauf zum Oberlehrer der Naturwissenschaften am Gymnasium zu Simferopol in der Krim ernannt, und in dem südlichen Klima hat er sich bald gekräftigt. Im Herbst 1855 wurde er Lehrer der Mathematik und Physik am Richelieuschen Gymnasium in Odessa. 1856 erwarb er den Grad eines Magisters der Chemie und wurde darauf zum Privatdozenten an der St. Petersburger Universität „ernannt“. Zum weiteren Studium der Chemie wurde er 1859 auf Kosten der Regierung ins Ausland „abkommandiert“. Er ging nach Heidelberg, arbeitete dort aber nicht bei Bunsen, sondern richtete sich ein eigenes kleines Laboratorium ein, und 1860 nahm er an dem Kongreß der Chemiker in Karlsruhe teil, an welchem Cannizzaro seine große Rede über die wahren Atomgewichte der Elemente hielt. 1861 kehrte er dann nach Petersburg zurück. 1864 wurde er daselbst Professor der Chemie am Technologischen Institut und gleichzeitig etatmäßiger Dozent an der Universität. 1865 wurde er Doktor der Chemie und in demselben Jahre erst außerordentlicher, darauf ordentlicher Professor an der Universität. In dieser Stellung blieb er bis zu seiner Verabschiedung im Jahre 1890. Nun wandte er sich fast ausschließlich praktischen Aufgaben zu. Er nahm regen Anteil an der Ausarbeitung eines neuen Zolltarifs und machte Studien über die Darstellung eines rauchlosen Pulvers für die russische Land- und Seemacht. 1892 wurde er zum Präsidenten der „Hauptpalate für Maße und Gewichte“ ernannt, in welcher Stelle er bis zu seinem am 20. Januar 1907 a. St. erfolgten Tode unermüdlich tätig war.

Mendelejeff war nicht nur ein genialer Chemiker, er war auch ein Mann von ganz ungewöhnlicher Vielseitigkeit, hervorragend zugleich als Technologe und Nationalökonom, ein begeisterter Patriot, der seine Geisteskraft mit Hingebung in den Dienst seines Vaterlandes stellte. Seine wissenschaftliche Arbeit galt meist nur den großen Problemen allgemeinen Charakters, die wissenschaftliche Kleinarbeit überließ er gern andern. Zuerst waren es Fragen physikalisch-chemischer Natur, die ihn hauptsächlich beschäftigten. So

über die Kohäsion und die Ausdehnung der Flüssigkeiten. Im Verlaufe dieser Untersuchungen kam er auf die kritischen Erscheinungen und bezeichnete die Temperatur, bei welcher die Kohäsion der Flüssigkeit = 0 ist, und bei der sie sich in Dampf verwandelt, unabhängig von Druck und Volum, als ihre absolute Siedetemperatur (identisch mit der kritischen Temperatur Andrews').

Im Jahre 1869 erschien sein Buch „Grundlagen der Chemie", durch das er bezweckte, den Leser mit den fundamentalen Tatsachen und Schlußfolgerungen der Chemie in allgemein verständlicher Darstellung bekannt zu machen. Zugleich wollte er darin auch die befolgten Methoden darlegen und eine möglichst große Zahl von Tatsachen in ein systematisches Ganzes bringen. Der letztere Gesichtspunkt war es, der ihn schließlich zur Aufstellung des periodischen Systems geführt hat. — Das Buch hatte einen gewaltigen Erfolg, es erschien in acht Auflagen; für mehrere Generationen der russischen studierenden Jugend war es das Lehrbuch der Chemie. — Die Nachprüfung der Atomgewichte einzelner Elemente auf Grund des periodischen Systems hat Mendelejeff am Cer und am Indium selbst vorgenommen. Er bestimmte die spezifische Wärme dieser Metalle — die für Indium gleichzeitig und übereinstimmend mit Bunsen — wodurch Indium in die dritte und Cer in die vierte Gruppe versetzt wurde. Andere Chemiker haben diese Arbeit dann mit Erfolg auf andere Elemente ausgedehnt. — Welche Genugtuung er empfand über die Entdeckung der bei Aufstellung des Systems unbekannten Elemente mit den von ihm vorausgesagten Eigenschaften kann man ihm nachfühlen. Die Auffindung des Germaniums hat er selbst als die wichtigste Bestätigung des periodischen Systems bezeichnet.

Mendelejeff hat aber an sein System noch weitergehende Folgerungen geknüpft, er erwartete die Auffindung zahlreicher weiterer Elemente. Nach der Entdeckung der Argongase durch Ramsay, welche später als nullte Gruppe in das System eingereiht wurden, zieht er auch den Weltäther heran. Er betrachtet ihn als erstes Element der 0-Gruppe und der 0-Reihe, dieses Element, von ihm „Newtonium" genannt, sei das leichteste, inaktivste und verbreitetste mit dem Atomgewicht 96^{-6}—53^{-10}, ihm folgt in der ersten Reihe der 0-Gruppe ein Element „Coronium", dessen Spektrum in der Sonnenatmosphäre sichtbar ist, mit einem Atom-

gewicht <0,4; sein nächstes Homologes wäre das Helium.[58]) Das war ein kühner Flug der Spekulation. Demgegenüber erscheint es auffallend, daß er die Hypothese der Urmaterie durchaus ablehnte. So wollte er auch den Zerfall der Elemente nicht annehmen, obwohl er das Radium und dessen Emanation mit ihrer Umwandlung in Helium als eine der glänzendsten Entdeckungen bezeichnete.

Weiter beschäftigten Mendelejeff ausgedehnte Versuche über die Gase, bei denen er wieder ganz seine eigenen Wege ging. Er sagt darüber: „Wie die Reisenden nicht nach denjenigen Teilen Afrikas streben, welche schon von anderen besucht und bekannt sind, sondern sich abmühen dorthin zu gelangen, wo noch niemandes Fuß war, so zogen auch mich diejenigen Kenntnisse über die Elastizität der Gase an, welche noch niemand kannte, oder welche nur kaum — kaum bekannt waren.“ Diese Untersuchungen führten ihn zu dem Schlusse, daß bei einer gewissen geringen Dichte die Elastizität des Gases vernichtet sein wird, „dann wird man für die Erdatmosphäre das Vorhandensein einer wirklichen Grenze anerkennen müssen, was mit der Tatsache übereinstimmt, daß die Atmosphären der verschiedenen Himmelskörper unzweifelhaft verschiedene Gase enthalten, was nicht sein würde, wenn für die Ausdehnung der Gase keine Grenze gegeben wäre.“

Eine andere Gruppe seiner Arbeiten betrifft die Lösungen. Auch hier bewies er wieder die Voraussicht des Genius, die ihn hoffen ließ, daß man bei den verdünnten Lösungen ähnliche einfache Gesetze auffinden wird wie bei den Gasen, und daß es dann möglich sein würde, aus den Eigenschaften — er meinte aus der Dichte — solcher Lösungen das Molekulargewicht des gelösten Stoffes abzuleiten.

Mendelejeff hat auch umfassende Untersuchungen im Interesse der russischen Industrie ausgeführt, besonders eingehende über die südrussische Naphtha. Im Verfolg derselben entwickelte er die Hypothese, daß das Erdöl durch Einwirkung von Wasserdampf auf die Carbide des Eisens entstanden sei. Sie fand Jahrzehnte lang Beachtung, bis sie durch Englers auf Versuche gestützte Theorie der Überhitzung tierischen Fettes ersetzt wurde.

---

[58]) Vergl. die von Mendelejeff 1905 gegebene Anordnung der Elemente, Ber. d. Deutsch. chem. Gesellsch., **41**, 4757.

Der Raum gestattet es nicht, die vielseitige, überall auf das Grundlegende gerichtete Tätigkeit dieses Titanen noch weiter zu verfolgen. Sie ist ausführlich in dem schönen Nachrufe von P. Walden[59]) geschildert, auf den hiermit verwiesen sei.

Clemens Winkler wurde am 26. Dezember 1838 zu Freiberg in Sachsen geboren als Sohn des Oberschiedswardeins bei den fiskalischen Hüttenwerken, Curt Winkler. Der Vater war ein ausgezeichneter, auch theoretisch vortrefflich gebildeter Hüttenmann, der 1825 von der Regierung nach Schweden geschickt worden war, um unter Berzelius und Sefström Chemie zu studieren und das hochentwickelte schwedische Hüttenwesen gründlich kennen zu lernen. Winklers Vorfahren waren schon durch mehrere Generationen im sächsischen Erzgebirge als Hüttenleute tätig; sein Großvater leitete das Zschopenthaler Blaufarbenwerk, in welchem die dortigen Kobalterze auf Smalte verarbeitet wurden. Bald nach Clemens' Geburt übernahm sein Vater dieselbe Stelle und siedelte deshalb nach seinem Geburtsort Zschopenthal über; später trat er an die Spitze der vereinigten Blaufarbenwerke, was ihn veranlaßte, seinen Wohnsitz nach dem größeren Werke „am Pfannenstiel" zu verlegen. — In solch ländlicher Umgebung wuchs Clemens Winkler heran. Schon als Knabe zeigte er eine große Liebe zur Natur. Von seinen Streifereien durch die Wälder des Erzgebirges brachte er allerlei Getier nach Hause. Einmal fing er mehrere lebende Kreuzottern, brach ihnen die Giftzähne aus und spielte ihnen auf der Geige vor, um sich zu überzeugen, ob die Schlangen für Musik wirklich so empfänglich seien, wie er in Sagen und Märchen gelesen hatte; aber er wurde enttäuscht: die Tiere kamen nicht aus ihrem Versteck hervor. — Unter der Anleitung des Vaters begann er Tiere, Pflanzen und Mineralien zu sammeln und systematisch zu ordnen. Das Gymnasium besuchte er in Freiberg, er war aber kein Musterschüler, gegen fremde Sprachen hatte er eine entschiedene Abneigung; dagegen beherrschte er die deutsche Sprache schon früh in ausgezeichneter Weise. Er kam dann auf die Realschule in Dresden und später auf die Gewerbeschule in Chemnitz. Nach Absolvierung eines praktischen Kursus auf dem Blaufarbenwerk bezog er 1857 die Freiberger Bergakademie. Schon im zweiten Studienjahre veröffentlichte er seine erste Arbeit über die

[59]) Ber. d. Deutsch. chem. Gesellsch., **41**, 4719 [1908].

Zusammensetzung des Condurrits.[60]) Seine kräftige Körperkonstitution erlaubte ihm, neben intensivster Arbeit auch die Freuden des Studentenlebens in vollen Zügen zu genießen.

Nach zweijährigem Studium auf der Bergakademie trat er als Chemiker in den Dienst des Blaufarbenwerks-Konsortiums. Als solcher erwarb er sich in Leipzig den Doktorhut. In seiner praktischen Stellung fand er so viel Zeit zu wissenschaftlicher Arbeit, daß er 1873 als Nachfolger Scherers auf den Lehrstuhl der Chemie an der Bergakademie nach Freiberg berufen wurde. An dieser hat er dreißig Jahre mit großem Erfolge als Lehrer und Forscher gewirkt. Auf der Wende des Jahrhunderts stellten sich bei dem kräftigen Manne beängstigende Schwächezustände ein, die ihn 1902 nötigten, sein Amt niederzulegen. Das Leiden, das sich schließlich als Lungenkrebs erwies, hat ihm unendliche Qualen bereitet, bis ihn am 8. Oktober 1904 der Tod erlöste.

Clemens Winkler war durch Jahrzehnte der hervorragendste Vertreter der anorganischen Chemie in Deutschland. Seine zahlreichen Untersuchungen führte er ausnahmslos eigenhändig durch, er hatte nie einen Mitarbeiter. Die von ihm benutzten Öfen heizte er selbst und die gebrauchten Gefäße reinigte er persönlich. Die Ferien unterschieden sich bei ihm vom Semester nur dadurch, daß der Tag vollständig zwischen Laboratorium und Schreibtisch geteilt war. Dabei war er aber stets ein fröhlicher Gesellschafter, der gelegentlich auch seine poetische Ader springen ließ. Im Unterrichte hielt er streng auf peinlichste Ordnung und Sauberkeit. Arbeitskittel oder Schürzen duldete er nicht, er meinte, daß solche wohl in einem organischen Laboratorium berechtigt sein dürften, ein Analytiker dagegen müsse im Frack arbeiten können. — Seine Untersuchungen galten teils rein wissenschaftlichen, teils technologischen Fragen. In ersterer Hinsicht wurde er in weitesten Kreisen durch die Entdeckung des Germaniums bekannt. Im September 1885 fand man auf der Grube Himmelsfürst bei Freiberg ein neues silberreiches Mineral, dem der dortige Mineraloge Weisbach den Namen Argyrodit beilegte. Winkler ermittelte darin qualitativ, neben Schwefel und Silber, nur ganz geringe Mengen von Quecksilber, Eisen und Arsen; die quantitative Analyse aber ergab

[60]) Condurrit ist keine Mineralspezies, sondern ein Zersetzungsprodukt, das bis 60 pCt. Kupfer und 20 pCt. Arsen enthält.

einen Fehlbetrag von nahezu 7 pCt. Obwohl nicht die geringste Beobachtung auf die Gegenwart eines fremden Bestandteils hinwies, war er der festen Überzeugung, daß das Mineral ein noch unbekanntes Element enthalten müsse. Nach viermonatlicher rastloser Arbeit gelang es ihm endlich, desselben habhaft zu werden: das Ekasilicium Mendelejeffs war entdeckt und damit dessen Prognose glänzend bestätigt. Der Argyrodit aber erwies sich auf Grund der Analysen Winklers und der späteren von Penfield als basisches Silbersalz der Thiogermaniumsäure, Ag_6GeS_6. — Von sonstigen anorganisch-chemischen Arbeiten erwähne ich noch seine sehr gründliche Untersuchung des Indiums, welches 1863 Reich und Richter in der Freiberger Zinkblende spektroskopisch entdeckt hatten; ferner seine Bemühungen um die genaue Ermittelung der Atomgewichte des Kobalts und Nickels, die ihn während eines Zeitraums von dreißig Jahren wiederholt beschäftigte. Die älteren Untersuchungen von Berzelius, Dumas, Marignac u. a. hatten für beide Metalle das gleiche Atomgewicht ergeben; 1857 erhielt aber R. Schneider, und später auch E. v. Sommaruga für Kobalt einen etwas höheren Wert als für Nickel. Winkler hielt deshalb eine neue Bestimmung für geboten und fand 1867 für beide Metalle das gleiche Atomgewicht 59. Da dies mit dem periodischen System nicht vereinbar war, sind von verschiedenen Forschern wiederholt neue Bestimmungen ausgeführt worden, welche aber die Frage nicht zum Abschluß brachten. Winklers letzte Analysen ergaben die Werte Ni = 58,42 und Co = 59,07, welche durch die späteren Untersuchungen von Richards sehr nahezu bestätigt wurden. Nach ihren Eigenschaften sollte aber im periodischen System das dem Eisen näher stehende Kobalt dem Nickel vorangehen. Mit dieser Abnormität verhält es sich ebenso wie mit derjenigen der Atomgewichte von Jod und Tellur; wie diese hat sie durch die neueren Forschungen über das periodische System der Elemente ihre Erklärung gefunden. — Winklers Verfahren zur Darstellung von Chlor im Kippschen Apparat mittels Salzsäure und gepreßten Chlorkalkwürfeln hat sich in den Laboratorien allgemein eingebürgert.

Von Winklers technologischen Arbeiten erwähne ich zunächst seine wichtigen Beiträge zur Kenntnis des Bleikammerprozesses, die auch zu wesentlichen Fortschritten auf diesem

Gebiete geführt haben. Er machte auch den Vorschlag, die nitrose Säure durch Schwefeldioxyd zu denitrieren, ohne zu wissen, daß dieser Gedanke schon einige Jahre vorher durch Glover in England verwirklicht worden war. Für alle Zeiten mit seinem Namen verknüpft ist aber das Schwefelsäure-Kontaktverfahren. Die Erzeugung von Vitriolöl durch Überleiten eines heißen Gemenges von Schwefeldioxyd und Luft über feinverteiltes Platin war schon 1831 dem Essigfabrikanten Phillips aus Bristol patentiert worden. Sein Verfahren war später durch eine ganze Reihe von Chemikern, u. a. Doebereiner und Wöhler nachgeprüft worden, ohne daß aus ihren Versuchen ein fabrikmäßiger Betrieb hervorgegangen wäre. Die Bedürfnisse der Alizarinindustrie an stärkerem Oleum veranlaßten dann Winkler, sich mit dem Problem zu beschäftigen, und im September 1875 konnte er die Ergebnisse seiner Forschung veröffentlichen. Er hatte gefunden, daß die Vereinigung von Schwefeldioxyd und Sauerstoff am vollständigsten war, wenn beide Gase im reinen Zustande angewendet wurden. Daraus schloß er, daß auch überschüssiger Sauerstoff die Reaktion beeinträchtigen müsse, und daß daher die besten Ergebnisse zu erwarten seien, wenn die beiden Gase in dem, der Gleichung $2SO_2 + O_2 = 2SO_3$ entsprechenden stöchiometrischen Verhältnisse angewendet werden. Ein solches Gemisch stellte er anfänglich dar, indem er die Dämpfe von konzentrierter Schwefelsäure durch Überhitzung in Schwefeldioxyd, Sauerstoff und Wasserdampf zerlegte und letzteren durch Waschen mit konzentrierter Schwefelsäure entfernte. Dieses Verfahren erwies sich freilich praktisch als unausführbar, da kein Material der Einwirkung der Schwefelsäure bei Rotglut widerstand. Winkler arbeitete aber weiter, und 1878 war ihm die Vereinigung von Schwefeldioxyd mit dem Sauerstoff der Luft zu Schwefeltrioxyd in technisch durchführbarer Weise gelungen. Seine ursprüngliche Annahme von der Überlegenheit des stöchiometrischen Verhältnisses der beiden Gase war überdies eine irrige, da sie dem Massenwirkungsgesetz widerspricht. Dieses, erst 1867 in seiner Allgemeinheit ausgesprochene Gesetz war aber damals noch keineswegs in das allgemeine Bewußtsein der Chemiker übergegangen, so daß Winklers Irrtum durchaus verzeihlich war.

Im übrigen analysierte er zahlreiche Mineralien zum ersten Male und stellte ihre Formel fest. Die Gewichtsanalyse bereicherte

er durch eine ganze Reihe von Methoden zur Trennung und Bestimmung von Metallen. Ein besonderes Verdienst erwarb er sich um die technische Gasanalyse, da er der erste war, der die klassischen, aber für die Technik ungeeigneten Methoden Bunsens den Anforderungen der Praxis angepaßt hat. — Er verfaßte eine Anleitung zur chemischen Untersuchung der Industriegase und ein Lehrbuch der technischen Gasanalyse, praktische Übungen in der Maßanalyse usw. Von kleineren Schriften erwähne ich noch die beiden Abhandlungen: „Wirkt die in unserm Zeitalter stattfindende Massenverbrennung von Steinkohlen verändernd auf die Beschaffenheit der Atomsphäre?“ Freiberg 1883 und „Wann endet das Zeitalter der Verbrennung?“ Freiberg 1900.[61])

---

[61]) Nachruf von O. Brunck, Ber. d. Deutsch. chem. Gesellsch., 39, 4491 [1906].

Neuere Entwickelung der Verwandtschaftslehre.

Wie früher dargelegt, hatte der große französische Chemiker Berthollet schon zu Anfang des neunzehnten Jahrhunderts die Erscheinungen der chemischen Verwandtschaft von einem ganz neuen Gesichtspunkte betrachtet. Er zeigte, wie das Ergebnis der Umsetzungen nicht nur durch die Natur der reagierenden Stoffe bestimmt wird, daß es vielmehr weitgehend auch von ihrer Masse und von den Eigenschaften der Reaktionsprodukte — Löslichkeit und Flüchtigkeit — beeinflußt wird. In dieser Auffassung hatte er einen Vorläufer in Karl Friedrich Wenzel (1740 bis 1793), der aber, abweichend von Berthollet nicht das schließlich erreichte Gleichgewicht in Betracht zog, sondern die Zeit, innerhalb deren es erreicht wird, also die Geschwindigkeit der Reaktion. In einer Arbeit vom Jahre 1777 verglich er besonders die Einwirkung verschiedener Säuren auf Metalle und betrachtete die Menge der in gleichen Zeiten aufgelösten Metalle als Maß ihrer wechselseitigen Verwandtschaft. Bei ein und derselben Säure erkannte er, daß die Geschwindigkeit ihrer Einwirkung der Konzentration proportional ist. — Indessen haben weder seine noch Berthollets Ansichten die chemische Forschung ihrer Zeit, der sie weit vorausgeeilt waren, wesentlich beeinflußt.

Im Jahre 1850 veröffentlichte Wilhelmy (1812—1864) seine Untersuchungen über die Invertierung des Rohrzuckers durch Säuren, durch welche er, ebenso wie Wenzel, zu dem Ergebnis gelangte, daß die Geschwindigkeit der Reaktion der wirkenden Masse oder der Konzentration proportional ist. Aber auch diese sehr wichtige Arbeit hat damals bei den Chemikern nur geringe Beachtung gefunden.

Einen besseren Erfolg hatten die 1862 und 1863 mitgeteilten umfangreichen Untersuchungen über die Esterbildung, die von Berthelot[62]) in Gemeinschaft mit Péan de St. Gilles

[62]) Nicht zu verwechseln mit Berthollet.

ausgeführt worden waren. Sie zeigten, daß die Einwirkung äquivalenter Mengen von Säure und Alkohol, welche in gewissem Sinne der Salzbildung aus Säure und Base entspricht, von dieser dadurch wesentlich verschieden ist, daß bei jener keine vollständige Umsetzung erreicht wird, weil der Vorgang der Esterbildung durch den entgegengesetzten der Verseifung begrenzt ist. Die Folge hiervon ist die Herbeiführung eines Gleichgewichtes, und zwar ein und desselben, wenn man von äquivalenten Mengen der Säure und des Alkohols, oder von gleichfalls äquivalenten Mengen Ester und Wasser ausgeht.

Zu Ende der 70er Jahre wurde dann durch Nikolai Menschutkin auch die Geschwindigkeit der Esterbildung sehr eingehend untersucht, wobei sich ergab, daß sie weitgehend von der Konstitution beeinflußt wird: sie ist bei den primären Alkoholen am größten, bei den sekundären etwa halb so groß und bei den tertiären ganz klein.

Die durch Berthelot und Péan de St. Gilles ermittelte Gesetzmäßigkeit wurde in ihrer Allgemeinheit erst durch die beiden Norweger Guldberg und Waage erkannt, welche 1867 ihr heute allgemein anerkanntes Gesetz der Massenwirkung aufstellten; zunächst für das Gleichgewicht, dann aber auch für die Reaktionsgeschwindigkeit. Sie haben dafür den mathematischen Ausdruck gefunden, der es ermöglichte, die Übereinstimmung zwischen Theorie und Erfahrung messend zu prüfen. „Kants berühmter Vorwurf, daß die Chemie deshalb keine Wissenschaft sei, weil sie nicht der mathematischen Behandlung zugänglich war, wurde hierdurch zum ersten Male im eigentlichen Sinne erledigt.“[63]) Das Massenwirkungsgesetz ergibt beispielsweise als notwendige Folgerung, daß die Esterbildung durch einen Überschuß von Säure oder Alkohol, sowie durch die Anwendung wasserentziehender Mittel begünstigt, daß der Zerfall des Phosphorpentachlorids in einer Atmosphäre von Phosphortrichlorid-Dampf zurückgedrängt wird usw.

Im Zusammenhang hiermit standen die Ergebnisse thermochemischer Forschung. Im Jahre 1840 sprach der Petersburger Hess (1802—1856) das Gesetz der konstanten Wärmesummen aus, nach dem die gesamte, durch einen chemischen Vor-

[63]) Ostwald, Der Werdegang einer Wissenschaft, Leipzig 1903, S. 220.

gang entwickelte oder verbrauchte Wärmemenge nur von dem Anfangs- und Endzustande des Systems bestimmt wird, nicht aber von etwaigen Zwischenprodukten der Umsetzung. Dieser Satz ist offenbar ein allerdings wichtiger Sonderfall des Gesetzes von der Erhaltung der Energie, welches zwei Jahre darauf von Robert Mayer in seiner Allgemeinheit ausgesprochen und 1847 von Helmholtz in exakt mathematischer Form entwickelt wurde.

Dieses Grundgesetz aller physischen Vorgänge hat der Däne Julius Thomsen in den 50er Jahren des 19. Jahrhunderts allgemein auf chemische Vorgänge angewendet. Dabei ging er von der Annahme aus, daß in irgend einem System aufeinander wirkender Stoffe von verschiedenen möglichen Vorgängen derjenige eintreten muß, welcher die meiste Wärme entwickelt. Thomsen selbst überzeugte sich bald, daß ein solches Gesetz keine ausnahmslose Gültigkeit besitzt. Denselben Gedanken sprach dann aber auch Berthelot aus und formulierte ihn als Prinzip der größten Arbeit, „principe du travail maximum". Nach demselben sollte die bei einem chemischen Prozeß entwickelte Wärmemenge das Maß der dabei wirkenden Verwandtschaftskräfte darstellen.

Die Berechtigung dieser Annahme wurde zu Anfang der achtziger Jahre fast gleichzeitig von Horstmann (1881) und Rathke (1882) bestritten, welche zeigten, daß sie mit den Prinzipien der Thermodynamik im Widerspruch sei. Es mußte aber auffallen, daß in zahlreichen Fällen die Ansicht Berthelots durch die Tatsachen bestätigt zu werden schien, so daß seinem Prinzip doch ein Kern von Wahrheit inne wohnen mußte. Dieser Widerspruch wurde dann von Helmholtz aufgeklärt. Er beruht auf einer Verwechslung der gesamten, durch irgend einen Vorgang entwickelten Energie mit der in andere Formen umsetzbaren „freien Energie". Bei chemischen Prozessen ist diese der wahre Maßstab für die geleistete chemische Arbeit. Nur weil sie in vielen Fällen von der gesamten, als Wärmetönung auftretenden Energie nicht sehr verschieden ist, konnte Berthelots Prinzip eine Zeit lang als wahres Naturgesetz gelten. Das Verhältnis zwischen Gesamtenergie und freier Energie ist aber von der Temperatur abhängig. Beide nähern sich einander umso mehr, je niederer die Temperatur, so daß sie bei dem absoluten Nullpunkte zusammenfallen, und bei diesem allein wäre das Prinzip der größten Arbeit streng richtig. Je höher aber die Temperatur, desto größer werden die Abweichungen, so daß

z. B. auf der Sonne an eine Gültigkeit dieses Prinzips auch nicht annähernd zu denken wäre.

Von Bedeutung für die neuere Entwickelung der Verwandtschaftslehre wurde ferner das von dem Amerikaner Willard Gibbs im Jahre 1874 aufgestellte Phasengesetz. Von ähnlicher Allgemeinheit wie das Energiegesetz, umfaßt es alle physikalischen und chemischen Veränderungen. Es läßt sich dahin formulieren, daß in einem beliebigen System von Körpern die Summe der nebeneinander bestehenden Phasen und der möglichen Veränderungen — „Freiheiten" — gleich der Anzahl der Bestandteile + 2 ist. Von diesem Satze sind auf den verschiedensten Gebieten außerordentlich zahlreiche wichtige Anwendungen gemacht worden. Beispielsweise konnte man mit seiner Hilfe die lange strittige Frage entscheiden, ob der Druck einen Einfluß auf die Löslichkeit der Stoffe ausübt. Die Entscheidung fiel im positiven Sinne aus, wie es der Versuch auch tatsächlich erwiesen hat. — Eine andere, für Chemie und Geologie gleich wichtige Anwendung von dem Phasengesetze machte van 't Hoff, indem er mit seiner Hilfe eine Theorie der ozeanischen Salzablagerungen gab, durch welche die Kristallisation der mannigfachen darin enthaltenen Verbindungen auf bestimmte Bedingungen der Temperatur und Konzentration zurückgeführt wurde.

Hermann Helmholtz, einer der ganz Großen unter den Naturforschern, wurde am 31. August 1821 zu Potsdam geboren. Er studierte in Berlin Medizin, wurde 1842 daselbst Assistent an der Charité, 1843 Militärarzt in Potsdam. 1848 wurde er in Berlin Lehrer der Anatomie an der Kunstakademie, 1849 Professor der Physiologie in Königsberg, 1855 in Bonn, 1858 in Heidelberg. 1871 ging er als Professor der Physik nach Berlin und 1888 wurde er Präsident der physikalisch-technischen Reichsanstalt in Charlottenburg. Hier starb er am 8. September 1894.

Helmholtz' Forschungen sind von so universeller Art, daß sie alle Teile der exakten Naturwissenschaft in tiefgründigster Weise beeinflußt haben. Vor allem ist er mit Robert Mayer der Begründer des Gesetzes von der Erhaltung der Energie. Er hat ferner den Begriff der freien Energie geschaffen und zuerst eine wichtige Theorie der Energievorgänge in den galvanischen Ketten gegeben. Er war ferner der Erfinder des Augenspiegels; die Lehre von den Tonempfindungen und die

Prinzipien der physiologischen Optik sind von ihm in klassischen Werken dargestellt worden.[63a])

Hans Peter Jürgen Julius Thomsen wurde am 16. Februar 1826 zu Kopenhagen als zweiter von acht Kindern geboren. Seine Eltern stammten aus alten Bauerngeschlechtern, der Vater starb 1862 als Bankrevisor in Kopenhagen. Die Umgebung, in der Julius Thomsen seine Kindheit verbrachte, war kleinbürgerlich und an geistigen Interessen nicht reich, er mußte schon früh seinen Eltern durch Arbeit helfen. So war er von seinem 15. bis 17. Jahre Gehilfe des damaligen Professors der Chemie, Scharling. Er studierte dann an der polytechnischen Lehranstalt und wurde darauf an derselben Assistent von Forchhammer. 1850 wurde er daselbst Lehrer der Chemie, 1856 bis 1859 war er Eichmeister in Kopenhagen; 1859 wurde er Lehrer der Physik an der Königl. Militärhochschule und 1856 Professor der Chemie an der Universität. In dieser Stellung blieb er bis zu seinem Übertritt in den Ruhestand im Jahre 1901. Er starb am 13. Februar 1909 knapp vor Erfüllung des 83. Lebensjahres.

Thomsens thermochemische Forschungen, welche den Hauptinhalt seiner Lebensarbeit bildeten, wurden schon besprochen. In ihnen ist ein ungeheures Material an Lösungs-, Verbindungs- und Verbrennungswärmen niedergelegt. Wir sahen, wie er aus seinen Beobachtungen anfangs Schlüsse auf die Beziehung zwischen Wärmetönung und chemischer Verwandtschaft zog, sich aber selbst überzeugte, daß sie zu weit gingen. So glaubte er auch durch die von ihm bestimmte Verbrennungswärme des Benzols den Streit über die Formel Kekulés mit ihren drei Doppelbindungen und der Prismenformel Ladenburgs im Sinne der letzteren entschieden zu haben, was sich aber später nicht bestätigt hat. — Dennoch aber bilden seine, mit großer Genauigkeit ausgeführten Messungen einen wesentlichen Teil der zahlenmäßigen Grundlagen unserer heutigen Thermochemie.

Von andern Arbeiten Thomsens sei noch erwähnt, daß er die Abweichungen von der Proutschen Hypothese durch eine weitere Hypothese zu erklären suchte, nach welcher diese Abweich-

[63a]) Hermann v. Helmholtz von Leo Königsberger. 3 Bände. Braunschweig 1902—1903. — Wilh. Ostwald, Große Männer. Leipzig 1909. S. 256.

ungen Multipla einer und derselben Größe wären. Er hat denn auch selbst Atomgewichtsbestimmungen ausgeführt und besonders das Verhältnis H:O sehr genau festgestellt.

Auch auf technischem Gebiete hat er sich erfolgreich betätigt: er war der Schöpfer der Kryolith-Industrie, durch welche aus dem grönländischen Mineral Soda, Aluminiumsalze und Fluorcalcium gewonnen werden.

Thomsen war eine verschlossene, aber keine kalte Natur, ja sogar von hitzigem Temperament. „Er war zwar starrsinnig, respektierte aber auch bei andern eine feste Meinung; man mußte bisweilen zornig werden, um Thomsen zu überzeugen. Aber er war immer ohne Falsch.“[63b])

Pierre Eugène Marcelin Berthelot wurde am 27. Oktober 1827 zu Paris geboren. Sein Vater, Jacques Martin Berthelot, der sich als Arzt in einem der armen Quartiere von Paris niedergelassen hatte, war voll Wohlwollen für die Armen und konnte sich kein Vermögen erwerben. Doch hat er es dem Sohne ermöglicht, eine wissenschaftliche Laufbahn zu ergreifen, ohne selbst zu gewinnbringender Tätigkeit genötigt zu sein. Marcelin war in jungen Jahren von schwacher Gesundheit, aber voll Freude an der Arbeit, die ihm als wesentliche Bedingung menschlichen Glückes erschien. Im Collège Henri IV. war er einer der glänzendsten Schüler; während seiner Schulzeit schloß er eine für sein ganzes Leben bedeutungsvolle Freundschaft mit dem vier Jahre älteren Ernest Renan, dem Verfasser des Lebens Jesu. Gleich begabt für die Naturwissenschaften wie für die philosophischen und philologischen Fächer, entschied er sich für die ersteren, behielt aber immer eine große Vorliebe für die alte Literatur und las auch Dantes Divina commedia in der Ursprache. — Er studierte zuerst Medizin, wandte sich aber bald ganz der Chemie zu, arbeitete 1850 bei Pelouze und wurde 1851 Assistent von Balard am Collège de France. Im Dezember 1859 wurde ihm die neu gegründete Professur für organische Chemie an der Ecole superieure de pharmacie übertragen, 1864 dieselbe gleichfalls neu errichtete Stellung am Collège de France. Von dieser Zeit hat er dem Collège de France bis zu seinem Tode angehört. Dieses 1530 von Franz I. gegründete Institut dient in erster

---

[63b]) Nachruf von Niels Bjerrum, Ber. d. Deutsch. chem. Gesellsch. **42**. 4971 [1909].

Linie der Forschung; die Vorlesungen der Professoren richten sich hauptsächlich an Zuhörer, die das eigentliche Studium bereits vollendet haben. — Nach dem Sturz des Kaiserreiches im Jahre 1870 brachte er seine Kinder in die Provinz, kehrte dann aber mit seiner Frau nach Paris zurück, um sein Wissen und Können dem Vaterlande zur Verfügung zu stellen, und wurde Präsident des Comité scientifique pour la défense de Paris. Eine wichtige Frage, mit der er sich als Chemiker beschäftigte, betraf die Möglichkeit, innerhalb der Wälle des belagerten Paris den für die Pulverfabrikation erforderlichen Salpeter zu gewinnen. Er kam zu dem Ergebnis, daß aus dem Boden, dem Bauschutt und den Auswitterungen mehrere hunderttausend Kilogramm Salpeter gewonnen werden können. — Im Jahre 1883 wurde ihm ein 4½ Hektar großes Grundstück in der Nähe von Meudon und noch einige Hektare Wald zur Verfügung gestellt, wo er eine Station für Pflanzenchemie errichtete; seit Vollendung derselben brachte er die Sommermonate in dem von Paris leicht zu erreichenden Meudon zu, was sehr dazu beitrug, ihn bis ins hohe Alter körperlich und geistig frisch zu erhalten.

Berthelot hat auch politisch, wenn auch nur vorübergehend, eine Rolle gespielt. Vom Dezember 1886 bis Ende Mai 1887 war er Minister des öffentlichen Unterrichts; am 1. November 1895 trat er in das Kabinett Bourgeois als Minister des Äußern, zog sich aber im März 1896 von dieser Stellung zurück, da seine Ansichten nicht mehr die Zustimmung seiner Kollegen fanden. — Am 18. März 1907 ist er, unmittelbar nach dem Tode seiner Frau, ganz plötzlich gestorben.

Berthelots Lebensarbeit war von einer ganz ungewöhnlichen Vielseitigkeit und Fruchtbarkeit. Seine wichtigen Untersuchungen über die Synthese der Benzol-Kohlenwasserstoffe durch Erhitzen des Acetylens wurden schon besprochen. Dieses selbst erhielt er, indem er den elektrischen Flammenbogen in einer Wasserstoff-Atmosphäre zwischen Kohlenelektroden übergehen ließ. — Von seinen Arbeiten über die Esterbildung sahen wir, wie sie für einen besonderen Fall die Geltung des bald darauf in seiner Allgemeinheit erkannten Gesetzes der Massenwirkung ergaben. — Zu seinen thermochemischen Untersuchungen sei noch ergänzend erwähnt, daß er die Technik dieser Arbeiten durch Einführung der nach ihm benannten kalorimetrischen Bombe bereichert hat, in welcher die

organischen Verbindungen mit auf 20—25 Atmosphären komprimiertem Sauerstoff verbrannt werden. — Auch sahen wir schon, daß er das Glycerin als dreiwertigen Alkohol erkannte und dadurch die Lehre von den mehratomigen Alkoholen begründet hat.

Besonders erfolgreich war Berthelot in der Synthese organischer Verbindungen aus den Elementen. Er war nicht der erste, dem solche gelang — es sei hier an die Synthese der Oxalsäure und des Harnstoffs durch Wöhler und an die der Essigsäure durch Kolbe erinnert — aber er hat dieses Problem zuerst systematisch angegriffen. Das Wort „Synthese" ist von ihm in die chemische Sprache eingeführt worden, und in seinem 1860 vollendeten Werke „La chimie organique fondée sur la synthèse" gibt er eine zusammenhängende Darstellung seiner Forschungen auf diesem Gebiete.

Von einzelnen Entdeckungen seien nur noch die der Überschwefelsäure und die des Acenaphthens und Fluorens im Steinkohlenteer erwähnt.

Wesentlich veranlaßt durch die Belagerung von Paris hat sich Berthelot sehr eingehend mit der Theorie der Sprengstoffe beschäftigt. Er berechnete die bei der Explosion geleistete Arbeit und zeigte, daß die dadurch hervorgerufene Erschütterung sich in Form einer Welle, der „Explosionswelle" fortpflanzt. — In seinem pflanzenchemischen Institut bei Meudon hat er vielfache Versuche über die Ernährung der Pflanzen angestellt und wesentliche Beiträge zu der Frage der Stickstoff-Assimilation geliefert.

Im späteren Alter machte er umfassende Studien über die Geschichte der Chemie. Den Nachweis, daß die Geber zugeschriebenen lateinischen Werke nicht von diesem herrühren und nicht vor dem 13. Jahrhundert verfaßt wurden, hat er geführt. Durch Analyse vieler antiker Gegenstände, hauptsächlich solcher aus Metall, hat er sich auch experimentell mit der Geschichte der Chemie beschäftigt. Dabei studierte er auch die allmähliche Veränderung der Metalle und anderer Stoffe unter dem Einfluß von Luft und Wasser.

Die Zahl von Berthelots Abhandlungen in Zeitschriften wissenschaftlichen und allgemeinen Charakters wird auf etwa 1800 geschätzt! Außerdem hat er noch eine große Anzahl von Werken in Buchform herausgegeben. Seine literarische Produktion dürfte

danach schwerlich von irgend einem Fachgenossen auch nur annähernd erreicht werden. In seinen Arbeiten war er stets von großen Gesichtspunkten geleitet; nur im Zusammenhang mit diesen interessierten ihn die Einzelheiten. Solchen schenkte er deshalb auch nicht immer die nötige Aufmerksamkeit, und so hat er manche unrichtige oder ungenaue Angabe gemacht. Ähnliches begegnete ihm auch bei seinen geschichtlichen Forschungen.

In theoretischer Hinsicht ging Berthelot ganz seine eigenen Wege. Jahrzehnte lang ignorierte er die neuere Entwickelung der Atomlehre und die Strukturtheorie, seinen Formeln legte er die alten Äquivalentgewichte zugrunde. Infolgedessen lehnte er das periodische System der Elemente ab und ebenso bekämpfte er die Stereochemie. Schließlich hat er aber seine Opposition aufgegeben und die moderne Formulierung der chemischen Verbindungen angenommen.[63c])

Peter Waage, geboren 29. Juni 1833 zu Flekkefjord in Norwegen, war seit 1862 Professor der Chemie an der Universität Christiania; er starb daselbst 13. Januar 1900.

Josiah Willard Gibbs, geboren den 11. Februar 1839 zu New Haven, Conn., wurde 1871 Professor der mathematischen Physik am Yale College in seiner Vaterstadt und starb am 28. April 1903. Von seinen vielseitigen Arbeiten ist für die Chemie besonders die über die Phasenlehre fruchtbar geworden.

[63c]) Nachruf von C. Graebe, Ber. d. Deutsch. chem. Gesellsch. **41**, 4805 [1908].

Stereochemie.

Im Jahre 1847 beschäftigte sich der damals 25jährige Louis Pasteur mit dem kristallographischen Studium der Weinsäure und der Traubensäure. Er machte dabei die wichtige Entdeckung, daß die Traubensäure sich in zwei verschiedene, aber einander außerordentlich ähnliche Säuren von gleicher Zusammensetzung zerlegen läßt. Die eine ist die gewöhnliche Weinsäure; die andere ist ihr im chemischen Verhalten und in fast allen physikalischen Eigenschaften — z. B. Löslichkeit — durchaus gleich, in optischer und kristallographischer Hinsicht aber ist sie ihr vollkommenes Gegenstück. An den Kristallen der beiden Säuren und ihrer Salze bemerkt man gewisse, durch eine besondere Art von Hemiedrie entstandene Flächen, welche den symmetrischen Bau der Kristalle aufheben. Diese Flächen sind bei beiden so angeordnet, daß ihre Kristallformen nicht mehr zur Deckung gebracht werden können, sondern sich verhalten wie ein Gegenstand zu seinem Spiegelbild. Solche Körper bezeichnet man als enantiomorph. — Der optische Gegensatz der beiden Säuren zeigte sich im Verhalten ihrer Lösungen gegen den polarisierten Lichtstrahl: die Weinsäure und ihre Salze drehen die Polarisationsebene nach rechts; die Lösungen der isomeren Säure dagegen drehen bei gleicher Konzentration genau ebenso stark nach links. — Ähnliche Erscheinungen kannte man schon damals an gewissen Mineralien, besonders am Quarz. Aber bei diesen ist die optische Aktivität an den festen, kristallinischen Zustand gebunden, während sie bei den beiden Weinsäuren und ihren Salzen nur in Lösung auftritt. Im Gegensatze zu diesen erwies sich die Verbindung beider, die Traubensäure, als optisch inaktiv.

Die Spaltung der Traubensäure in Rechts- und Linksweinsäure war Pasteur durch Kristallisation des Natrium-Ammoniumsalzes gelungen. Eine zweite Methode gründete er auf die Kristallisation von Salzen mit aktiven Basen. Wenn man eine inaktive

spaltbare Säure mit einer aktiven Base zusammenbringt, so entstehen zwei Salze, die nicht mehr enantiomorph sind und infolge ihrer verschiedenen Löslichkeit durch Kristallisation getrennt werden können. Zur Spaltung racemischer Basen benutzt man deren Salze mit aktiven Säuren. — Die dritte Methode Pasteurs war biochemischer Natur; sie beruht darauf, daß durch gewisse niedere Pilze die eine Modifikation mit größerer Geschwindigkeit verzehrt wird als die andere. Das sind noch heute die Mittel, durch die man Verbindungen vom Typus der Traubensäure in ihre optisch-aktiven Komponenten zerlegt. Solche spaltbare Körper wurden, nach dem Vorbilde der Traubensäure, acide racémique, als racemische bezeichnet.

Mit der Entdeckung Pasteurs ging es ähnlich wie mit der von der gleichen Zusammensetzung der cyansauren und der knallsauren Salze: sie stieß auf Zweifel, und die Pariser Akademie betraute den berühmten Physiker Biot mit ihrer Prüfung. Dieser ließ sich die entscheidenden Versuche von dem jungen Forscher selbst vorführen, und als der Versuch beendet und alle Zweifel zerstreut waren, beglückwünschte ihn der Greis mit den Worten: „Mon enfant, j'ai tant aimé les sciences dans ma vie, que ça me fait battre le coeur.“

Dem Scharfblicke Pasteurs entging nicht die Ursache dieser Erscheinungen: er suchte sie in dem Bau der Weinsäure-Molekel und übertrug auf ihn die an den Kristallen sichtbare Asymmetrie. Aber der damalige Zustand der organischen Chemie gestattete es noch nicht, diesem Gedanken eine bestimmte Form zu geben. Später trat zu den drei Modifikationen der Weinsäure noch die vierte Mesoweinsäure; sie erwies sich als inaktiv wie die Traubensäure, ließ sich aber nicht wie diese in optisch aktive Komponenten zerlegen.

Im Jahre 1863 hatte Joh. Wislicenus durch Anlagerung von Blausäure an Aldehyd und Verseifung des dadurch gebildeten Nitrils die Milchsäure synthetisch dargestellt. Im weiteren Verfolg dieser Arbeit wurde er auf die Verschiedenheit der gewöhnlichen, optisch inaktiven Milchsäure von der rechtsdrehenden Fleischmilchsäure aufmerksam. Er bewies die Strukturgleichheit beider Körper und sprach sich 1869 auf der Naturforscherversammlung in Innsbruck dahin aus, daß hier ein Fall von Isomerie vorliegt, welcher nach der Strukturtheorie nicht zu erwarten war,

und daß man genötigt sein würde, derartige Erscheinungen durch verschiedene Lagerung der Atome im Raume zu erklären. Solche Verbindungen bezeichnete er als geometrisch isomer. Fälle dieser Art gab es noch mehr — z. B. die Äpfelsäure — aber sie waren nicht zahlreich und man schenkte ihnen geringe Beachtung, da man mit anderen, im Augenblicke brennenderen Fragen beschäftigt war.

Da erschienen im Jahre 1874 nahezu gleichzeitig zwei Abhandlungen, die eine von J. A. Le Bel in Paris, die andere von J. H. van't Hoff, einem damals 22jährigen, noch ganz unbekannten Doktor in Utrecht, welche beide, unabhängig voneinander, die Lösung des Problems gefunden hatten. Die Strukturformeln sollten durchaus nichts anderes ausdrücken als die Ansicht, die man sich über die Verkettung der Atome in der Molekel einer Verbindung gebildet hatte. Le Bel und van't Hoff taten den wichtigen Schritt, auch die räumliche Anordnung der Atome in Betracht zu ziehen. Die von ihnen entwickelten Grundgedanken, nach denen sich das Kohlenstoffatom im Mittelpunkte eines regulären Tetraeders befindet, und in dessen vier Ecken die mit ihm verbundenen Atome oder Atomgruppen, sind heute ebenso in das allgemeine Bewußtsein der Chemiker übergegangen wie die Folgerung des asymmetrischen Kohlenstoffatoms, welches entsteht, wenn diese vier Atome oder Atomgruppen alle voneinander verschieden sind. Die Eigenschaften des asymmetrischen Kohlenstoffatoms erschienen als ein getreues Abbild der an den optisch aktiven Verbindungen beobachteten Erscheinungen. In der Tat ließ sich feststellen, daß jede drehende Verbindung — sofern ihre Konstitution überhaupt bekannt war — mindestens ein asymmetrisches Kohlenstoffatom enthält. Dieser Satz war freilich nicht ohne weiteres umzukehren: man kannte eine ganze Anzahl von Verbindungen, welche ein oder mehrere asymmetrische Kohlenstoffatome enthalten und dennoch inaktiv sind. Der scheinbare Widerspruch hat aber schließlich seine vollkommene Lösung gefunden. Die Inaktivität beruht entweder, wie bei der Traubensäure, darauf, daß der Körper aus zwei gleichen, aber optisch entgegengesetzten Komponenten zusammengesetzt ist — Racemie — oder die Molekel besteht, wie die der inaktiven, nicht spaltbaren Mesoweinsäure, aus zwei gleichen Hälften, deren jede ein asymmetrisches, aber das polarisierte Licht in entgegengesetztem Sinne beeinflussendes Kohlenstoffatom enthält.

Bei der Synthese von Verbindungen mit asymmetrischen Kohlenstoffatomen machte man bald die Erfahrung, daß sie niemals die aktiven Modifikationen unmittelbar entstehen ließ, sondern stets nur die racemischen oder die inaktiv nicht spaltbaren Formen. Die aktiven Formen hatte man zunächst nur im Tier- oder Pflanzenkörper angetroffen, und es konnte daher den Anschein haben, als sei ihre Bildung eine ausschließliche Funktion des Lebens — ähnlich wie man es früher von allen organischen Verbindungen angenommen hatte. Auch auf die Spaltung der Racemkörper übertrug man diese Anschauung, was für die biochemische Methode ohne weiteres ersichtlich schien. Aber auch die Spaltung durch Kristallisation von Salzen mit optisch aktiven Basen und Säuren konnte als eine Stütze dieser Annahme erscheinen, da diese — Chinin, Strychnin, Brucin und andere Pflanzen-Alkaloide einerseits, Weinsäure etc. andrerseits — ja selbst Produkte des organischen Lebens sind. Doch machte man sich schließlich klar, daß bei der Synthese die Wahrscheinlichkeit für die Bildung der rechts- und der linksdrehenden Form gleich groß ist, daß beide daher in gleicher Menge entstehen und zu dem inaktiven Körper zusammentreten werden. Wenn im lebenden Organismus das Ergebnis ein anderes ist, so mußten hier noch besondere Ursachen wirken, über welche man erst später zu greifbaren Vorstellungen gelangte.

van't Hoff dehnte seine Betrachtungen auch auf Verbindungen mit doppelter Kohlenstoffbindung aus, wie Fumar- und Maleinsäure, Croton- und Isocrotonsäure. Die Isomerie dieser Körper ist von der des asymmetrischen Kohlenstoffatoms völlig verschieden. Bei letzterer findet in allen Eigenschaften, die sich ziffernmäßig bestimmen lassen, vollkommene Gleichheit der absoluten Werte statt, die Verschiedenheit ist eine des Vorzeichens. Bei den Körpern mit Äthylenbindung sind dagegen alle, sowohl physikalische als chemische Eigenschaften qualitativ und quantitativ verschieden. So bildet bekanntlich die Maleinsäure mit größter Leichtigkeit ein Anhydrid, während man ein solches von der Fumarsäure nicht kennt.

Die Doppelbindung der Kohlenstoffatome kommt nach van't Hoff dadurch zustande, daß ihnen zwei Tetraeder-Ecken gemeinsam sind. Diese Auffassung stieß aber auf größeren Widerspruch, weil es nicht unmöglich schien, solche Isomerie strukturchemisch zu erklären. So formulierte Fittig:

$$COOH . CH = CH . COOH \qquad COOH . CH_2 . \ddot{C} . COOH$$

Fumarsäure   Maleinsäure .

Hierfür machte er die Tatsache geltend, daß die Maleinsäure leichter Additionsprodukte bildet als die isomere Fumarsäure. Noch 1887 suchte A n s c h ü t z eine schon früher von R o s e r vertretene Formulierung zu begründen:

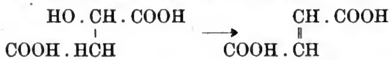
$$\begin{array}{lcl} CH . COOH & \qquad & CH . C(OH)_2 \\ \parallel & & \parallel \quad\; >O \\ CH . COOH & & CH . CO \end{array}$$

Fumarsäure   Maleinsäure.

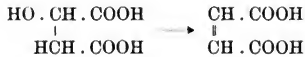
Diese sollte besonders die leichte Anhydridbildung der Maleinsäure erklären.

Daß diese und andere Einwendungen schließlich verschwanden, war wohl hauptsächlich das Verdienst von J o h. W i s l i c e n u s. Wir sahen schon, wie er auf Grund seiner Forschungen über die M i l c h s ä u r e die Notwendigkeit geometrischer Betrachtungsweise betonte. Daher begrüßte er die Abhandlung v a n ' t H o f f s , welche im Jahre 1875 unter dem Titel „La chimie dans l'espace" erschienen war, mit Freude und veranlaßte ihre deutsche Bearbeitung durch H e r r m a n n , die er mit einem Vorworte versehen hat. In zwei Vorträgen, welche 1887 in den Abhandlungen der mathem. physik. Klasse der Kgl. Sächsischen Gesellschaft der Wissenschaften erschienen, entwickelte W i s l i c e n u s seine Ansichten „Über die räumliche Anordnung der Atome in organischen Molekülen und ihre Bestimmung in geometrisch isomeren ungesättigten Verbindungen". Er lenkte die Aufmerksamkeit darauf, daß die einfach gebundenen Kohlenstoffatome der gesättigten Verbindungen um ihre gemeinsame Achse frei drehbar sind, daß aber die freie Drehbarkeit durch die Doppelbindung aufgehoben wird. Da sich die ungleichartigen Atome anziehen, so werden sie das Bestreben haben, sich möglichst zu nähern, wodurch bei den gesättigten Verbindungen eine Gleichgewichtslage herbeigeführt wird, die W i s l i c e n u s als die „begünstigte" bezeichnete. Die intramolekulare Wärmebewegung der Atome wird daher hauptsächlich zu dieser führen. Daneben aber könne untergeordnet auch die entgegengesetzte, „unbegünstigte" Lage auftreten. Verwandelt sich dann die einfache Bindung in Doppelbindung, wie bei dem Übergang der Ä p f e l s ä u r e in F u m a r-

und M a l e i n s ä u r e, so entsteht die erstere aus der begünstigten, letztere aus der unbegünstigten Form der Äpfelsäure:



Fumarsäure



Maleinsäure

W i s l i c e n u s zeigte, wie diese Anschauungen in guter Übereinstimmung mit der Erfahrung sind, mit ihrer Hilfe gab er Erklärungen für die Bildung dieser Körper und ihr Verhalten, besonders auch für die Umwandlung der einen Isomeren in die andere. Die Entscheidung zwischen der Formel der Fumar- und Maleinsäure in obigem Sinne beruht, wie bekannt, auf der leichten Bildung des M a l e i n s ä u r e a n h y d r i d s und der Nichtexistenz eines Anhydrids der Fumarsäure.

Nach einem Vorschlag von B a e y e r werden die beiden Formen als C i s - und T r a n s f o r m bezeichnet. Die Fumarsäure ist die Trans-, Maleinsäure die Cisform. Hiermit in Übereinstimmung ist die Fumarsäure die beständigere von beiden, was aus vielen Umwandlungen von Malein- in Fumarsäure hervorgeht. Dies wird durch die thermochemischen Verhältnisse bestätigt: die molekulare Verbrennungswärme der Maleinsäure übertrifft, wie F r i e d r. S t o h m a n n 1889 gezeigt hat, diejenige der Fumarsäure um 8 Cal. Die Umwandlung der Maleinsäure in Fumarsäure erfolgt also exotherm, die erstere hat von beiden den größeren Energieinhalt, wie das bei den weniger stabilen Modifikationen gleich zusammengesetzter Körper stets der Fall ist.

Die Unbeweglichkeit der doppelt gebundenen Kohlenstoffatome hat eine gewisse Starrheit und Sprödigkeit der Molekel zur Folge, welche sich in der zunächst paradox erscheinenden Erfahrung ausprägt, daß Körper mit doppelter Kohlenstoffbindung bei energischen Eingriffen meist gerade an der Stelle der Doppelbindung zerfallen.

Kurz bevor W i s l i c e n u s seine wichtigen Betrachtungen veröffentlichte, erhielt die Theorie v a n ' t H o f f s in anderer Richtung eine Erweiterung durch die von B a e y e r im Jahre 1885 entwickelte S p a n n u n g s t h e o r i e. Ausgehend von gewissen Erfahrungen,

die er bei seinen bahnbrechenden Untersuchungen über den Indigo und seine Derivate gemacht hatte, studierte er die näheren Bedingungen der Ringschließung. Es fiel ihm auf, daß die Natur offenbar eine besondere Neigung zur Bildung fünf- und sechsgliedriger Ringsysteme hat, während Ringe mit einer größeren oder kleineren Atomzahl sich schwieriger bilden und leichter zerfallen, also unbeständiger sind als jene. In der Tat wurde ja noch im Jahre 1876 die Existenzfähigkeit eines aus drei Kohlenstoffatomen bestehenden Ringes von Victor Meyer in Abrede gestellt.

Baeyer zeigte nun an der Hand der tetraedrischen Modelle, daß die Verbindungslinien der einzelnen Kohlenstoffatome — genauer ihrer Schwerpunkte — welche bei ungezwungener Vereinigung mit den Tetraederachsen zusammenfallen, bei der Bildung von Ringsystemen eine Ablenkung erfahren. Diese Ablenkung bewirkt eine intramolekulare Spannung, welche die Beständigkeit der Molekel beeinträchtigt. Die Größe beider ist abhängig von der Zahl der Ringglieder. Der Fünfring ist nun deshalb so beständig, weil der Winkel des regulären Fünfecks 108° nahezu mit demjenigen der Tetraederachsen von 109°28′ zusammenfällt. Die Ablenkung, und also auch die Spannung, ist daher bei ihm fast gleich Null. Auch bei dem regulären Sechseck ist die Differenz nur klein; während sie bei den übrigen Ringsystemen größer ist und daher auch eine größere Spannung zur Folge hat. Die doppelt gebundenen Kohlenstoffatome betrachtete Baeyer als einen Zweiring; bei ihm beträgt die Ablenkung der Tetraederachsen die Hälfte des von ihnen eingeschlossenen Winkels, die Spannung ist also bei ihnen besonders groß, und auch hieraus ergab sich ungezwungen die geringere Beständigkeit der Äthylenderivate und ihre Neigung, an der Stelle der Doppelbindung zu zerfallen. — Baeyer wies ferner darauf hin, daß die dreifache Bindung der Kohlenstoffatome im Acetylen und seinen Derivaten eine noch größere Spannung zur Folge hat, wodurch die Explosivität dieser Körper eine befriedigende Erklärung fand.

In Übereinstimmung mit den Folgerungen der Spannungstheorie stellte F. Stohmann fest, daß die Verbrennungswärmen von cyklischen Penta- und Hexamethylenverbindungen diejenigen Werte haben, welche sich aus deren Zusammensetzung berechnen; daß dagegen die Bildung von Tri- und Tetramethylenringen mit einer Vergrößerung der Verbrennungswärme verbunden ist. Die Bildung der 3- und 4-Ringe bringt also einen merklichen

Aufwand an Energie mit sich, was bei der Bildung der Penta- und Hexamethylenringe nicht der Fall ist.

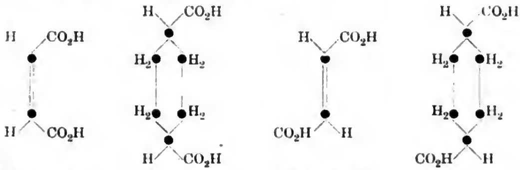
Der Sechsring ist vor allem im Benzol und dessen zahlreichen Derivaten enthalten. Die Bildung dieser Körper bei der hohen Temperatur pyrogener Reaktionen ist ein besonders deutliches Zeichen ihrer großen Beständigkeit. Es kann im Sinne der Spannungstheorie auffallen, daß gegenüber dem Sechsring der Fünfring seltener angetroffen wird. Wohl lernte man allmählich auch eine Anzahl pentacyklischer Verbindungen kennen, Naturprodukte und Erzeugnisse chemischer Forscherarbeit. Es wurde der Nachweis geführt, daß das russische Erdöl pentacyklische Kohlenwasserstoffe enthält, welche einen verhältnismäßig hohen Grad von Beständigkeit besitzen. Ihr einfachster Vertreter ist das Cyklopentan

$$\begin{array}{ccc} CH_2 & - & CH_2 \\ | & & | \\ CH_2 & & CH_2 \\ & \smile & \\ & CH_2 & \end{array}$$

Immerhin tritt der Kohlenstoff-Fünfring gegen das sechsgliedrige Gebilde sehr zurück. Die Ursache liegt in den besonderen Eigenschaften des Sechsringes: er begünstigt die Bildung wasserstoffärmerer Verbindungen, wie des Benzols und seiner Derivate, und ermöglicht dadurch eine innere Verankerung der Kohlenstoffatome, welche der Molekel eine erhöhte Festigkeit verleiht. Wir werden darauf noch zurückkommen.

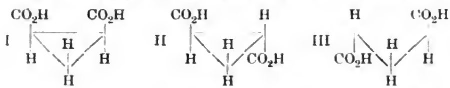
Baeyer hat später gezeigt, daß eine Cis- und Transisomerie auch bei den cyklischen Verbindungen vorkommt. Im Jahre 1879 hatte er mitgeteilt, daß die durch Reduktion der Mellithsäure entstehende Hydromellithsäure, $C_6H_6(COOH)_6$ sich mit ausnehmender Leichtigkeit in die gleich zusammengesetzte Isohydromellithsäure verwandelt. Schon van't Hoff hatte 1875 die Vermutung ausgesprochen, daß diese Isomerie auf einer verschiedenen räumlichen Anordnung der Atome beruht. Im Verlaufe seiner bahnbrechenden Untersuchungen über die Konstitution des Benzols, welche uns noch beschäftigen werden, hat Baeyer auch die Hydrierungsprodukte der Terephthalsäure eingehend studiert. In der ersten, diesen Gegenstand behandelnden Abhandlung vom Jahre 1888 bespricht er die Isomerie der beiden Hexahydroterephthalsäuren, deren Analogie mit der Malein-

und Fumarsäure er durch folgende Formeln darstellt, in denen die Punkte die Kohlenstoffatome bedeuten:



Maleinsäure — Malenoide Hexahydro-Terephthalsäure — Fumarsäure — Fumaroide Hexahydro-Terephthalsäure.

Eigenartig liegen die Verhältnisse bei den Dicarbonsäuren des Trimethylens. Hier läßt die Theorie drei Fälle voraussehen, entsprechend den perspektivisch gedachten Formeln, bei denen der Trimethylenring zur Ebene der Zeichnung senkrecht steht:



I ist eine Cis-, II und III Transformen. Man erkennt aber, daß II und III nicht deckbare Spiegelbilder darstellen. In der Tat ist es 1905 Eduard Buchner gelungen, die von ihm 1890 entdeckte fumaroide Säure, welche ebenso wie die malenoide Säure I optisch inaktiv ist, in optisch aktive Komponenten zu spalten.

Die Möglichkeit optischer Isomerie ohne asymmetrisches Kohlenstoffatom bei cyklischen Verbindungen hatte schon 1902 O. Aschan ausführlich dargelegt. Ein Beispiel dafür bietet auch der Inosit (Hexaoxyhexahydrobenzol).

Louis Pasteur wurde am 27. Dezember 1822 zu Dôle, Depart. Jura, als Sohn eines unbemittelten Gerbers geboren. Er wurde 1843 in die Ecole Normale zu Paris aufgenommen, wo er mit großem Interesse die chemischen Vorlesungen von Balard und Dumas hörte. Gegen Ende der Studienzeit beschäftigte er sich eifrig mit Kristallographie und entdeckte schon damals die hemiedrischen Flächen an den Tartraten, welche den optisch inaktiven Salzen der Traubensäure fehlen. Die weitere Verfolgung des Gegenstandes führte ihn dann zu seiner großen Ent-

deckung, welche später die Grundlage der Stereochemie geworden ist. Diese Arbeit eröffnete ihm die wissenschaftliche Laufbahn in Frankreich. Zu Ende des Jahres 1848 wurde er als Physiker an das Lyceum zu Dijon berufen, und schon drei Monate darauf übernahm er den Lehrstuhl für Chemie an der Universität Straßburg. 1854 wurde ihm das Dekanat an der neu errichteten Fakultät in Lille übertragen, und 1857 kehrte er nach Paris zurück, um an die Spitze der Ecole Normale zu treten. 1862 wurde er Mitglied des „Institut", und bald darauf dessen ständiger Sekretär. 1889 übernahm er die Leitung des nach ihm benannten Institut Pasteur. In Anerkennung seiner außerordentlichen Verdienste um den Wohlstand des Landes hatte ihm die Nationalversammlung schon 1874 eine lebenslängliche jährliche Pension von 20000 Fr. ausgesetzt. — Am 28. September 1895 ist er nach längerem Leiden zu Villeneuve l'Etang bei Paris gestorben.

Von Pasteurs chemischen Untersuchungen seien noch erwähnt: die Scheidung des Gärungs-Amylalkohols in den aktiven und den inaktiven Bestandteil durch Kristallisation der amylschwefelsauren Salze und die Auffindung der Galactose als Spaltunsprodukt des Milchzuckers.

Die Beschäftigung mit den optisch aktiven Kohlenstoffverbindungen, deren Bildung er als ein Vorrecht des lebenden Organismus betrachtete, lenkte seine Aufmerksamkeit auf biologische Fragen. Im Jahre 1857 erschien seine erste Abhandlung über die Gärung, in der er zeigte, daß dieser Vorgang eine physiologische Funktion der Hefe ist, und daß diese sich auf Kosten der in der gärenden Flüssigkeit enthaltenen Stoffe ernährt und vermehrt. Wir sahen schon, wie er hierdurch mit Liebig in Streit geriet, aus dem er für seine Zeit als Sieger hervorging. Auch die Milchsäure-, Buttersäure- und Essiggärung erkannte er als Wirkung spezifischer Lebewesen, mit deren Isolierung er die Reinkultur zur Grundlage der Bakteriologie machte. Seine Methoden der Sterilisierung sind im wesentlichen noch jetzt im Gebrauch. Er zeigte auch, daß zur Ernährung der niederen Pilze unorganische Salze als Stickstoffquellen dienen können. — Den Streit über die Urzeugung oder „generatio aequivoca", d. h. über die Frage, ob Organismen aus nicht organisierter Materie entstehen können, entschied er durch überzeugende Versuche im Sinne der Formel „omne vivum ex ovo". Angeregt durch seine Untersuchungen wurde der englische

Arzt Joseph Lister zu der Methode der antiseptischen Wundbehandlung geführt, welche eine neue Epoche der Chirurgie inauguriert hat. — Pasteur selbst hat zunächst auf Grund seiner Arbeiten die Gärungsgewerbe durch Einführung verbesserter Methoden der Herstellung und Aufbewahrung gefördert. Die Konservierung ihrer Produkte durch Erhitzen behufs Abtötung der in ihnen enthaltenen Mikroben wird ja noch heute als „Pasteurisieren" bezeichnet.

Zum größten Wohltäter der Menschheit aber wurde Pasteur durch seine glänzenden Untersuchungen über die Infektionskrankheiten. Schon 1865 hatte er erfolgreiche Maßregeln gegen eine Krankheit der Seidenraupe angegeben, und 1880 bekämpfte er ebenso wirksam die Hühnercholera. Bald darauf fand er die Schutzimpfung gegen den Milzbrand und den Rotlauf der Schweine, durch die er der Viehzucht unschätzbare Dienste geleistet hat. Die allergrößte Bedeutung aber erlangte seine Schöpfung der Impfung gegen die Tollwut, welche gegenüber der Blatternimpfung noch den Vorzug hat, nicht nur den noch gesunden Organismus zu immunisieren, sondern auch den bereits infizierten vor dem Ausbruch der Krankheit zu schützen. Nach eingehender Prüfung des Verfahrens durch den Tierversuch erfolgte 1885 die erste glückliche Anwendung beim Menschen, und seitdem hat die Tollwut ihre Schrecken verloren. Durch freiwillige Beiträge wurde in Paris das „Institut Pasteur" errichtet, in dem viele Tausende vor den furchtbaren Folgen der Wutkrankheit bewahrt worden sind, und in welchem auch die wissenschaftliche Mikrobiologie eine vornehme Stätte gefunden hat.

Johannes Wislicenus wurde am 24. Juni 1835 zu Kleineichstädt bei Querfurt (Reg.-Bez. Merseburg) geboren, wo sein Vater, Gustav Adolf Wislicenus, Pfarrer war. Dieser hatte infolge seiner religiös freien Richtung ernste Kämpfe zu bestehen, wodurch sich auch die Jugend des Sohnes stürmisch gestaltete. G. A. Wislicenus hatte 1846 in Halle eine der ersten freien Gemeinden gegründet. Im Jahre 1853 wurde er wegen seines Werkes „Die Bibel im Lichte unserer Zeit" zu zwei Jahren Gefängnis verurteilt, entzog sich aber dieser Strafe durch die Flucht nach Amerika. Hier mußte der achtzehnjährige Johannes, der in Halle bereits Chemie studiert hatte, durch seine Kenntnisse die Mittel erwerben, um seiner Familie beizustehen. Er wurde Assistent von

Prof. Horsford am Harvard College in Cambridge bei Boston. und leitete später ein analytisches Laboratorium in New York. 1856 kehrte die Familie nach Europa zurück und ließ sich in Zürich nieder. Von hier aus kam Johannes 1857 als Privatassistent von Wilh. Heintz nach Halle, wo er bis zum Herbst 1859 blieb. Er nahm tätigen Anteil am politischen Leben und an der freireligiösen Bewegung. Die Regierung wollte ihm die Habilitation an der hallenser Universität nur gegen Verzicht auf jegliche politische Tätigkeit gestatten. Dies wies er rundweg zurück und ging wieder nach Zürich, wo er sich 1860 habilitierte. 1861 wurde er Lehrer der Chemie und Mineralogie an der dortigen Kantonschule, 1864 außerordentlicher, 1867 ordentlicher Professor an der Universität; 1870 erhielt er die Professur für Chemie am eidgenössischen Polytechnikum. 1872 folgte er einem Ruf an die Universität Würzburg, 1883 wurde er Professor der Chemie und Direktor des ersten chemischen Universitäts-Laboratoriums in Leipzig. In dieser Stellung wirkte er bis zu seinem Tode am 5. Dezember 1902.

Johannes Wislicenus war einer unserer erfolgreichsten Forscher auf dem Felde der organischen Chemie. Die erste Arbeit, durch die sein Name in weiteren Kreisen bekannt wurde, liegt aber auf anderm Gebiet. Während seiner züricher Zeit führte er gemeinsam mit seinem Freunde, dem Physiologen Adolf Fick eine Untersuchung über die Quelle der Muskelkraft aus, welche nach Liebig in dem Stoffumsatz der Eiweißkörper beruhen sollte. Am 30. August 1865 bestiegen die beiden Freunde das Faulhorn im berner Oberland und bestimmten die Menge des während dieser Arbeitsleistung in ihrem Körper umgesetzten Stickstoffs. Durch diesen Versuch wurde die Annahme Liebigs widerlegt und festgestellt, daß die Arbeitsleistung des Organismus durch die bei der Oxydation stickstoffreier Nahrungsstoffe frei werdende Energie bestritten werden kann.

In Würzburg hat Wislicenus besonders seine bahnbrechenden Untersuchungen über den Acetessigester, dessen Spaltungen und die mit ihm auszuführenden Synthesen durchgeführt, welche sich dann auch auf den Malonester erstreckten. Bei diesen umfangreichen Arbeiten wurde er von einer Anzahl von Schülern unterstützt, unter denen M. Conrad, C. A. Bischoff, M. Guthzeit, F. Herrmann, L. Limpach genannt seien.

Wie Wislicenus im Anschluß an seine Synthese der Milch-

säure die Überzeugung von der Notwendigkeit des Überganges zu räumlichen Vorstellungen gewann, wurde bereits ausgeführt. Er wurde dadurch zum Vorläufer der Stereochemie, an deren Ausbau er selbst dann in so erfolgreicher Weise mitgearbeitet hat.

Wislicenus war eine imponierende Persönlichkeit und ein begeisterter Lehrer. Der Schweiz hat er stets treue Anhänglichkeit bewahrt; dabei war er aber ein kerndeutscher Mann von warmer vaterländischer Gesinnung. — Er hatte die Freude, daß seine beiden Söhne Wilhelm und Hans Wislicenus sich erfolgreich der Chemie widmeten; ersterer ist Professor an der Universität Tübingen, letzterer an der Forstakademie in Tharandt.

Jacobus Henricus van't Hoff, geboren am 30. August 1852 zu Rotterdam als Sohn des Arztes gleichen Namens, studierte 1869—71 am Polytechnikum in Delft, 1871 an der Universität Leyden; 1872 ging er nach Bonn zu Kekulé, 1873 nach Paris zu Wurtz, 1874 nach Utrecht zu Mulder, wo er promovierte. 1876 wurde er daselbst Dozent der Physik an der Tierarzneischule, 1878 Professor der Chemie, Mineralogie und Geologie an der Universität Amsterdam; 1896 siedelte er nach Berlin über, wohin er als Mitglied der Akademie und Professor an der Universität berufen worden war. Hier wurde ihm ein physikalisch-chemisches Laboratorium zur Verfügung gestellt, er war nur zu einer wöchentlichen Vorlesungsstunde verpflichtet und konnte sich ganz nach freier Wahl und Neigung seinen Forschungen widmen.

van't Hoff war einer der großen Pfadfinder der Chemie. Im Jahre 1874 veröffentlichte er in holländischer Sprache seine Abhandlung über die räumliche Anordnung der Atome in den Molekeln der chemischen Verbindungen, welche 1875 in französischer und 1877 in deutscher Bearbeitung erschien. Die von ihm entwickelten Gedanken über das asymmetrische Kohlenstoffatom und den Einfluß der Doppelbindung wurden zuerst wenig beachtet und stießen dann z. T. auf Widerspruch, am heftigsten bei Kolbe. Schließlich sind sie zu einem Eckstein des organisch-chemischen Lehrgebäudes geworden, und in neuerer Zeit haben sie auch ihren Einzug in die unorganische Chemie gehalten.

In Amsterdam wandte sich van't Hoff zur Erforschung der Gesetzmäßigkeiten im Verlauf chemischer Reaktionen. In seinem Werke „Studien zur chemischen Dynamik" wandte er die Thermodynamik auf Fragen des chemischen Gleich-

gewichtes an und fand für die Beziehungen zwischen der Wärmeentwickelung eines chemischen Prozesses und der Änderung der Gleichgewichtslage mit der Temperatur den exakten Ausdruck. Auch für die Erforschung der chemischen Kinetik enthält das Buch eine Reihe von Anregungen.

Das dritte große Arbeitsgebiet ist gekennzeichnet durch das Wort „Theorie der Lösungen". Anknüpfend an die Messungen des osmotischen Druckes durch den Pflanzenphysiologen Wilhelm Pfeffer zeigte er, daß die verdünnten Lösungen denselben Gesetzen folgen wie die Gase, und daß sie wie diese der Avogadroschen Regel gehorchen. Dadurch wurde das Gebiet der Molekulargewichtsbestimmungen, welches früher auf Gase und unzersetzt flüchtige Körper beschränkt war, außerordentlich erweitert, was für die chemische Forschung einen großen Fortschritt bedeutete. Die anfangs rätselhaften Abweichungen der Lösungen von Säuren, Basen und Salzen wurden dann der Ausgangspunkt für die von Svante Arrhenius entwickelte Theorie der elektrolytischen Dissoziation.

Als berliner Akademiker hat van't Hoff gemeinsam mit seinem Schüler und Freunde Wilhelm Meyerhoffer seine Untersuchungen über die ozeanischen Salzablagerungen ausgeführt, durch welche er eine physikalisch-chemische Erklärung für die Bildung der landwirtschaftlich und technisch so wichtigen Staßfurter Mineralien gegeben hat.

In van't Hoffs letzten Lebensjahren wurde seine Gesundheit durch ein Lungenleiden schwer erschüttert. Er kämpfte mit aller Energie gegen die Krankheit an, die ihm aber schließlich doch ein vorzeitiges Ende bereitete. Ein weit ausschauender Arbeitsplan zum Studium der synthetischen Vorgänge in den Pflanzen kam nicht über das Anfangsstadium hinaus: noch kurz vor seinem Tode hat er der Berliner Akademie zwei darauf bezügliche Abhandlungen unter dem Titel „Über synthetische Enzymwirkung" vorgelegt. — Er starb in Berlin am 1. März 1911.[63d])

[63d]) Jacobus Henricus van't Hoff, sein Leben und Wirken von Ernst Cohen, dritter Band von Wilh. Ostwalds „Große Männer", Leipzig 1912; ferner zahlreiche Nekrologe in wissenschaftlichen Zeitschriften, besonders Wilh. Ostwald, Ber. d. Deutsch. chem. Gesellschaft. **44**, 2219 und Zeitschr. f. physik. Chem. **76**, 256, 641.

Tautomerie.

Im Laufe seiner Untersuchungen über den Indigo machte Baeyer im Jahre 1882 die überraschende Entdeckung, daß sich vom Isatin zweierlei Derivate ableiten, welche bei gleicher Zusammensetzung verschiedene Eigenschaften zeigten, also auch verschiedene Konstitution besitzen mußten. Dem Acetylisatin, welches nur in einer Form erhalten wurde, konnte nach seinem Verhalten nur die Formel I zugeschrieben werden:

$$\text{I}\ C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CO\\ N\cdot COCH_3\end{matrix}\right\rangle CO \qquad \text{II}\ C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CO\\ N\cdot CH_3\end{matrix}\right\rangle CO \qquad \text{III}\ C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CO\\ N\end{matrix}\right\rangle C\cdot OCH_3$$

Dagegen gibt es z. B. zwei isomere Methylderivate, deren eines dem Acetylisatin entspricht und die Methylgruppe im Sinne der Formel II am Stickstoff gebunden enthält, deren anderes aber einen Sauerstoffäther III darstellte. Hiernach wäre zu erwarten gewesen, daß es auch zwei isomere Isatine gibt:

$$\text{I}\ C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CO\\ NH\end{matrix}\right\rangle CO \quad \text{und} \quad \text{II}\ C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CO\\ N\end{matrix}\right\rangle C\cdot OH$$

aber diese Vermutung ließ sich durchaus nicht verwirklichen. Baeyer suchte eine Erklärung hierfür in der Annahme, daß die eine der beiden Formen, in diesem Falle I, einer labilen Gleichgewichtslage der Atome entspricht, und daher für sich nicht existenzfähig ist; sie würde aber existenzfähig, wenn das in der NH-Gruppe befindliche Wasserstoffatom durch ein schwereres Radikal ersetzt wird — ähnlich wie ein mechanisches labiles Gleichgewicht durch Anbringung von Gewichten an geeigneter Stelle in ein stabiles umgewandelt werden kann. Die labile Form bezeichnete er als Pseudoform und schrieb dem beständigen freien Isatin die obige Formel II zu. Beide Formen unterschied er auch als Lactam- (I) und Lactim- (II) Form.

Man hatte also im Isatin einen Körper vor sich, von dem nach seinen Derivaten eine Isomerie zu erwarten war, welche Erwartung aber durch die Tatsachen nicht bestätigt wurde. Derartige Erscheinungen waren freilich schon früher bei andern Körpern beobachtet worden. So waren lange alle Versuche mißglückt, den einfachsten ungesättigten „Vinylalkohol" darzustellen, weil er sich bei den Reaktionen, durch die er entstehen sollte, in den isomeren Aldehyd umlagerte:

$$CH_2{:}CH\,.\,OH \rightarrow CH_3\,.\,CH{:}O$$

Ebenso wurde statt eines, dem Allylalkohol isomeren Propenylalkohols stets Aceton erhalten:

$$CH_3\,.\,C(OH){:}CH_2 \rightarrow CH_3\,.\,CO\,.\,CH_3.$$

Diese Erfahrungen hatten Erlenmeyer zur Aufstellung der nach ihm benannten Regel veranlaßt, nach welcher ungesättigte Verbindungen mit einer Hydroxylgruppe an einem doppelt an Kohlenstoff gebundenen Kohlenstoffatom nicht existenzfähig wären und sich bei ihrer Bildung sogleich in die isomeren Aldehyde oder Ketone umlagerten.

Ähnliche Erfahrungen machte man mit dem, 1863 von Geuther entdeckten Acetessigester. Für diesen hatte sein Entdecker nach seiner Bildungsweise die Formel eines Oxycrotonsäureesters I angenommen, während Frankland und Duppa ihm die dem Namen Acetessigester entsprechende Formel II erteilten:

$$\text{I}\;\; CH_3\,.\,C(OH){:}CH\,.\,COOC_2H_5; \quad \text{II}\;\; CH_3\,.\,CO\,.\,CH_2\,.\,COOC_2H_5.$$

Die meisten Umsetzungen fanden durch die Formel II ihre naturgemäße Erklärung, man lernte aber auch Reaktionen kennen, welche ebenso für die Formel I sprachen. Eine Farbenreaktion des Acetessigesters, nämlich seine Rotfärbung mit Eisenchlorid, welche an die entsprechenden Färbungen der Phenole erinnerte, schrieb man der in der Formel I enthaltenen Hydroxylgruppe zu. J. W. Brühl, der diese und ähnliche Verbindungen spektrometrisch untersuchte, führte für I die Bezeichnung Enolform ein, für II den Namen Ketoform.

Besonders auffallend waren solche Erscheinungen in der Cyangruppe. Von der Blausäure, die im freien Zustande und in den

Salzen nur in einer Form bekannt war, leiteten sich gleichmäßig die Nitrile und Isonitrile ab, so daß man ihre Konstitution mit demselben Rechte durch die Formeln I $N \equiv C - H$ und II $C \equiv N - H$ oder $C'' = N - H$ ausdrücken konnte. Ähnlich war es mit der Cyanursäure, der Thiocyansäure und andern Gliedern der Gruppe.[64]) — Dasselbe Bild zeigte die salpetrige Säure, deren Silbersalz bei der Einwirkung von Alkyljodiden, neben den längst bekannten Estern, die von Victor Meyer 1872 entdeckten, mit jenen isomeren aliphatischen Nitroverbindungen lieferte. Man konnte dieser Säure daher die beiden Formeln

$$O = N - OH \text{ und } H - N \begin{matrix} = O \\ = O \end{matrix}$$

erteilen. — In jüngster Zeit hat J. Biehringer gezeigt, daß auch die Nitrosylschwefelsäure im Sinne zweier Formeln reagieren kann.

Im Jahre 1885 hat Conrad Laar die Gesamtheit der damals bekannten Tatsachen dieser Art systematisch geordnet und sie einer eingehenden Besprechung unterzogen. Er bezeichnete die Erscheinung, welche in einem gewissen Gegensatze zur Isomerie zu stehen schien, insofern bei den betreffenden Körpern die erwartete Isomerie ausblieb, als „Tautomerie“, von ταὐτό dasselbe und μέρος Teil. Dadurch sollte angedeutet werden, daß die fraglichen Verbindungen eben nicht isomer sondern identisch sind. Abweichend von Baeyer vertrat Laar die Ansicht, daß solchen Körpern nicht eine der beiden möglichen Formeln zukommt, sondern beide, und daß die eine sich in die andere umlagern könne, z. B.:

$$N \vdots C . H \rightleftarrows C{:}N . H$$

Solch ein Wechsel muß in der Tat stattfinden, wenn aus derselben Blausäure einerseits ein Nitril, andererseits ein Isonitril entsteht; und ebenso ist es in den anderen Fällen. Dieser Wechsel beruht, wie man sieht, auf der Wanderung eines Wasserstoffatoms, in Übereinstimmung mit der kinetischen Gastheorie, nach der die leichten

[64]) Die Möglichkeit, daß ein und derselben Verbindung unter Umständen verschiedene „rationelle Formeln“ zukommen, hat Gerhardt schon 1854 in seinem großen Lehrbuch der Organ. Chemie erörtert. (Vergl. Edm. v. Lippmann, Chem. Ztg., **1910**, Nr. 7.)

Wasserstoffatome innerhalb der Molekel die größte Geschwindigkeit besitzen, und daher leicht aus ihrer Gleichgewichtslage herausgeschleudert werden können. Da mit diesem Platzwechsel ein Bindungswechsel der andern Atome verbunden ist, so werden solche Vorgänge nach einem Vorschlage von P. Jacobson als „desmotrope Umlagerungen" bezeichnet (von δεσμός Band und τρέπειν wenden).

Laar wurde zu seinen Betrachtungen durch eine Bemerkung Zinckes angeregt. Dieser hatte gemeinsam mit Bindewald im Jahre 1884 die Phenylhydrazone des α- und β-Naphthochinons dargestellt und das α-Derivat mit dem Benzol-azo-α-naphthol identisch befunden. Er zog infolgedessen schon die Möglichkeit in Betracht, dieser Verbindung die beiden Formeln zuzuschreiben:

$$HO.C_{10}H_6.N{:}N.C_6H_5 \quad \text{und} \quad O{:}C_{10}H_6{:}N.NHC_6H_5$$

Azokörper — Hydrazon

In demselben Jahre erhielt Heinrich Goldschmidt das Monoxim des Benzochinons und zeigte, daß es mit dem p-Nitrosophenol identisch ist:

$$O{:}C_6H_4{:}N.OH = HO.C_6H_4.NO.$$

Ein ausgezeichnetes Beispiel von Tautomerie ist ferner das Phloroglucin, welches Baeyer 1885 aus Malonsäureester synthetisch darstellte, und aus dem er durch Einwirkung von Hydroxylamin ein Trioxim erhielt. Danach ergaben sich für das Phloroglucin die Formeln



Im Jahre 1887 stellte dann Richard Meyer die Benzolazomalonsäure dar und identifizierte sie mit dem Phenylhydrazon der Mesoxalsäure. Auch bei der Bildung dieser Körper sind intramolekulare, desmotrope Umlagerungen im Spiel.

In den folgenden Jahren wurden noch zahlreiche weitere Fälle dieser Art bekannt und eingehend untersucht, besonders von Wilhelm Wislicenus, v. Pechmann, Nef, Claisen,

Hantzsch, Knorr u. a. Einen wesentlichen Umschwung aber erfuhr die Lehre von der Tautomerie dadurch, daß es in einzelnen Fällen doch gelang, die „labilen" Verbindungen darzustellen. Der erste Fall dieser Art war der des Phenylnitromethans, welches 1896 ungefähr gleichzeitig von Hantzsch, Holleman und Konowalow in zwei verschiedenen Formen erhalten wurde, einer beständigen flüssigen und einer unbeständigen festen Form:

$C_6H_5 . CH_2 . NO_2$	$C_6H_5 . CH{:}NO . OH$
flüssig, beständig	fest, unbeständig.

Die unbeständige, feste Form färbt sich mit Eisenflorid rot und zeigt auch sonst Reaktionen, die auf die Anwesenheit einer Hydroxylgruppe schließen lassen; die beständige, flüssige Form zeigt diese Reaktionen nicht.

Bei dieser Gelegenheit sei bemerkt, daß die Bezeichnung „labil" für solche unbeständige, aber doch für einige Zeit existenzfähige Körper ungeeignet erscheint. Denn ein labiles mechanisches Gleichgewicht, von dem die Bezeichnung auf die fraglichen Körper übertragen wurde, wie z. B. das eines auf die Spitze gestellten Kegels, ist ja nur ein Gedankengebilde, das sich nicht verwirklichen läßt. Für solche Körper, die sich darstellen lassen, aber sich von selbst mit mehr oder weniger großer Geschwindigkeit in andere umwandeln, hat deshalb Wilh. Ostwald das Wort „metastabil" geprägt. Die freiwillige Umwandlung erfolgt stets unter Wärmeabgabe, von den beiden Modifikationen hat also die metastabile den größeren Energie-Inhalt. Beispiele hierfür bietet schon die Allotropie der Elemente. Von den beiden kristallinischen Modifikationen des Schwefels ist bei gewöhnlicher Temperatur die rhombische stabil, die monokline metastabil; diese hat von beiden die größere Verbrennungswärme. Oberhalb des Umwandlungspunktes, 95,6° kehrt sich das Verhältnis um. Demnach ist die flüssige Form des Phenylnitromethans als stabil, die feste als metastabil zu bezeichnen.

Bei den rein aliphatischen Nitrokörpern gelang es nicht, die metastabile Form darzustellen. Hantzsch zog aber aus den am Phenylnitromethan gemachten Erfahrungen den Schluß, daß die Alkalisalze dieser Körper, welche V. Meyer beispielsweise $CH_3 . CHNa . NO_2$ formuliert hatte, der isomeren Form $CH_3 . CH{:}NO . ONa$ entsprechen, wie es schon 1888 Michael, und bald darauf Nef angenommen hatte. Die Richtigkeit dieser

Vermutung konnte Hantzsch durch Bestimmung der Leitfähigkeit erweisen. Die Alkalisalze der Nitrokörper sind Elektrolyte, die freien Nitrokörper aber leiten den Strom nicht. Als nun die Lösung eines Natriumsalzes mit der äquivalenten Menge Salzsäure zersetzt wurde, war anfangs noch die ursprüngliche Leitfähigkeit plus der des gebildeten Chlornatriums vorhanden; sie ging aber allmählich zurück und blieb schließlich bei der einer gleich konzentrierten Kochsalzlösung stehen. Der Vorgang läßt sich folgendermaßen formulieren:

$$CH_3 . CH:NO . O' + H^{\cdot} = CH_3 . CH_2 . NO_2.$$

Danach haben die aliphatischen Nitroverbindungen an sich keinen sauren Charakter, sie besitzen aber die Fähigkeit, sich durch Einwirkung von Alkali in die isomeren Verbindungen umzulagern, welche die eigentlichen Säuren sind. Wie schon erwähnt, hat Hantzsch solche Körper, die erst durch Umlagerung saure Eigenschaften annehmen, als „Pseudosäuren" bezeichnet. Eine Pseudosäure ist beispielsweise auch das farblose, laktoide Phenolphthalein, welches sich bei der Salzbildung in die chinoide rotgefärbte Form umlagert. Hantzsch hat denn auch den Satz ausgesprochen, daß jeder auffallende Farbenwechsel einer organischen Verbindung, wie er z. B. bei den Indikatoren durch Säuren und Basen herbeigeführt wird, mit einem Wechsel der Konstitution verbunden ist. — Wie es Pseudosäuren gibt, so kennt man auch „Pseudobasen"; dahin gehören die farblosen Carbinole der Triphenylmethanfarbstoffe, welche der Salz- und Farbstoffbildung erst nach der Umlagerung in die metastabilen chinoiden Farbbasen fähig sind.

Brühl hatte auf Grund seiner refraktrometrischen Untersuchungen geschlossen, daß dem freien Acetessigester die Ketonformel zukommt. Aber allmählich brach sich doch immer mehr die Meinung Bahn, daß der Acetessigester ein Gemenge der beiden tautomeren Formen sei, und in jüngster Zeit wurde der Beweis geliefert, daß es sich in der Tat so verhält. Im Jahre 1911 gelang es Knorr die Ketoform zu isolieren, und zwar durch Einwirkung einer niederen Temperatur von —78° auf Lösungen des Acetessigesters in Lösungsmitteln, welche bei dieser Temperatur nicht erstarren, wie Alkohol, Äther, Hexan usw. Dabei kristallisierte der Ketoester in langen, bei —39° schmelzenden Nadeln aus. Den reinen

Enolester erhielt er, indem er gleichfalls bei —78° die Natriumverbindung des Acetessigesters durch trockenes Salzsäuregas zersetzte. Es wurden nun die physikalischen Eigenschaften beider und ihrer Mischungen ermittelt, und dann auf Grund der physikalischen Eigenschaften des gewöhnlichen Acetessigesters in diesem das Mengenverhältnis der beiden Isomeren bestimmt. Das Ergebnis war, daß dieser bei 10° aus 98 pCt. Keto- und 2 pCt. Enolform besteht.

Kurt H. Meyer arbeitete 1911 auf Grund der Überlegung, daß die Enolform infolge der Äthylenbindung Brom addieren müsse, eine Titrationsmethode aus, mit deren Hilfe er die Menge dieser Form im gewöhnlichen Acetessigester bestimmte. Nach Beseitigung einiger Fehlerquellen fand er darin 7,4 pCt. Enolester. Dieses Verhältnis wird von der Temperatur nur wenig beeinflußt; dagegen zeigte sich, daß frisch destillierter Acetessigester 20—25 pCt. Enolform enthält, die sich allmählich in die Ketoform zurückverwandelt, bis wieder das Gleichgewicht mit 7,4 pCt. Enol erreicht ist.

Wenn die Ergebnisse von Knorr und Kurt H. Meyer ziffermäßig voneinander abweichen, so lassen sie doch keinen Zweifel, daß der gewöhnliche Acetessigester aus einem im Gleichgewicht befindlichen Gemenge der beiden Formen besteht, von denen die Ketoform weit überwiegt. Ein solches Gemisch bezeichnet Knorr als „allelotrop". — Von wesentlichem Einfluß auf das Verhältnis der Isomeren ist das Lösungsmittel. So fand K. H. Meyer in der 10prozentigen Hexanlösung 40,7 pCt. Enol, dagegen in 1 prozentiger wässeriger Lösung nur 0,4 pCt. — Der Übergang der frisch dargestellten Enolform in die Ketoform erfordert bei Zimmertemperatur 10—14 Tage; die Umwandlungsgeschwindigkeit wird aber durch die verschiedensten Umstände sehr stark katalytisch beeinflußt. Ganz kürzlich gelang Kurt H. Meyer eine teilweise Trennung der beiden Formen durch fraktionierte Destillation unter 2 mm Druck (1920).

Die Auffassung Laars, nach welcher die beiden Formeln einer und derselben Verbindung zukommen, konnte also nicht mehr aufrecht erhalten werden, dagegen hat sich die von Baeyer vertretene Ansicht bestätigt, mit der Abänderung, daß die eine der beiden Formen nicht labil sondern metastabil ist. Tautomerie und Isomerie waren nun keine Gegensätze mehr, sondern erstere erschien als eine Abart der Isomerie, bei welcher die beiden Isomeren sich besonders leicht ineinander umwandeln. Freilich ist die Dar-

stellung der Pseudoform nicht überall gelungen, wie bei der Blausäure und dem Isatin. Bei diesen Verbindungen ist wohl die Umwandlungsgeschwindigkeit eine so große, daß es noch nicht möglich war, die metastabile Form festzuhalten.

Anton Geuther, geboren am 23. April 1833 zu Neustadt in Sachsen-Koburg, promovierte in Göttingen, wurde 1858 daselbst Privatdozent und Assistent bei Wöhler, 1862 Extraordinarius, 1863 ordentlicher Professor in Jena, wo er am 23. August 1889 gestorben ist. Geuthers wichtigste Entdeckung war die des Acetessigesters, er hat aber außerdem noch zahlreiche Einzelarbeiten anorganischer und organischer Natur gemacht, z. B. die Entdeckung des Pyrophosphorsäurechlorides und der Dehydracetsäure, die Synthese des Acetals usw. In einem von ihm verfaßten „Lehrbuch der Chemie, gegründet auf die Wertigkeit der Elemente" suchte er alle Verbindungen, auch die kompliziertesten und lockersten, sowie sämtliche Mineralien auf Grund der wechselnden Valenz zu formulieren, womit er aber offenbar zu weit ging.

Julius Wilhelm Brühl wurde am 13. Februar 1850 als Sohn eines wohlhabenden Industriellen in Warschau geboren. Er erhielt in der Herrnhuter Anstalt Gnadenberg in Schlesien eine sorgfältige, aber auch sehr strenge Erziehung. Im Jahre 1868 begann er am Polytechnikum in Zürich das Studium der Chemie, das er später in Berlin unter Hofmann fortsetzte. Von hier kam er als Assistent Landolts an das Polytechnikum in Aachen, wo er sich 1873 habilitierte. Durch Landolts Einfluß wendete er sich den Beziehungen zwischen der Konstitution chemischer Verbindungen und ihren physikalischen, besonders den optischen Eigenschaften zu, deren Erforschung zu seinem Lebenswerke wurde. Zu Landolt trat er bald in ein nahes Freundschaftsverhältnis. — Im Jahre 1879 wurde er zur Vertretung des Professors der Chemie an das Polytechnikum in Lemberg berufen, und im folgenden Jahre erhielt er daselbst das Ordinariat für technische Chemie. Seine Gesundheit war aber den Anstrengungen dieser Stellung nicht gewachsen, im Frühjahr 1882 bekam er eine schwere Lungenblutung. Einige Jahre mußte er nun ganz seiner Gesundheit leben, und 1884 legte er seine Lemberger Professur nieder. Er übersiedelte nach Freiburg i. B. und 1887 nach Heidelberg, wo er ein, bis dahin von A. Bernthsen gehaltenes Privatlaboratorium übernahm. Seine

rastlose Tätigkeit wurde aber oft durch schwere Erkrankung unterbrochen; im Winter 1908—09 mußte eine tuberkulose Niere entfernt werden, und zu Anfang des Jahres 1911 steigerten sich seine Leiden bis zur Unerträglichkeit. Am 5. Februar rief er selbst den erlösenden Tod herbei. Die Sektion ergab, daß das Gehirn bereits von der Krankheit ergriffen war, und binnen kurzem, wie er geahnt hatte, der Wahnsinn über ihn hereingebrochen wäre.

In seinen grundlegenden Untersuchungen über das Lichtbrechungsvermögen der chemischen Verbindungen war Landolt zu dem Ergebnis gekommen, daß diese Eigenschaft wesentlich nur durch die Zusammensetzung bedingt ist. Brühl fand nun, daß sich bei flüssigen Verbindungen insofern auch ein Einfluß der Konstitution bemerkbar macht, als einfache, doppelte oder dreifache Kohlenstoffbindungen in Betracht kommen, daß durch das Brechungsvermögen Carbonyl- von Hydroxylsauerstoff unterschieden und Ringbildungen erkannt werden können. — Auch auf die Dispersion und die Verbrennungswärme dehnte er seine Untersuchungen aus. — Erwähnt sei noch die von ihm vertretene Ansicht, nach der das Wasserstoffsuperoxyd vierwertigen Sauerstoff im Sinne der Formel $O=O\langle^{H}_{H}$ enthielte. Durch neuere Untersuchungen von Baeyer und von Willstätter ist aber die Richtigkeit der Formel H-O-O-H bewiesen worden. — Zu literarischen Arbeiten war Brühl nicht sehr geneigt; doch brachte er gemeinsam mit Edw. Hjelt und O. Aschan das unvollendet gebliebene Lehrbuch der organischen Chemie von Roscoe und Schorlemmer zum Abschluß.

Brühl war eine leidenschaftliche Natur von ausgeprägt kritischer Veranlagung, die ihn nicht selten in scharfe wissenschaftliche Fehde verwickelte. Von der Bedeutung physikalisch-chemischer Methoden für die Beurteilung von Konstitutionsfragen war er so sehr durchdrungen, daß er geneigt war, darüber die Ergebnisse der rein chemischen Forschung zu unterschätzen. So hielt er auf Grund des optischen Verhaltens daran fest, daß das Benzol im Sinne der Kekuléschen Formel drei Doppelbindungen enthält. — Eine besondere Begabung besaß er für Sprachen: er sprach deutsch, russisch, polnisch, englisch, französisch und italienisch.

Ludwig Knorr wurde am 2. Dezember 1859 als Sohn einer angesehenen Bürgerfamilie in München geboren. Er studierte da-

selbst unter Baeyer und Emil Fischer, darauf in Heidelberg unter Bunsen Chemie. 1882 ging er mit Emil Fischer nach Erlangen, wo er promovierte, 1885 folgte er seinem Lehrer nach Würzburg als Leiter der analytischen Abteilung des Universitäts-Laboratoriums. Hier habilitierte er sich und wurde 1888 Extraordinarius. 1889 ging er als ordentlicher Professor nach Jena. — Knorr war eine feine, liebenswürdige Natur, dabei ein gerader, aufrechter Mann, der seine Meinung ohne Ansehen der Person zum Ausdruck brachte. Der Universität Jena ist er bis zu seinem Ende treu geblieben; in der Nacht vom 4. zum 5. Juni 1921 ist er an den Folgen eines Gehirnschlags gestorben — viel zu früh für die Wissenschaft und seine vielen Freunde, aber ohne ein langes und schmerzhaftes Krankenlager.

Knorrs Arbeiten über die Pyrazole führten ihn 1884, wie wir sahen, zur Entdeckung des Antipyrins, des ersten synthetischen Fiebermittels. Seine wichtigen Untersuchungen über Tautomerie wurden ausführlich besprochen. — Er gehörte auch zu den erfolgreichsten Alkaloidforschern.

Die Theorie der Lösungen.

Im Jahre 1872 begann der damalige Privatdozent der Botanik in Marburg, Wilhelm Pfeffer, eine Untersuchung, um die Ursache der auffallend hohen hydrostatischen Druckkräfte zu ermitteln, welche in den Pflanzenzellen tätig sind, und wurde dadurch auf die Erscheinungen des osmotischen Druckes aufmerksam. Um diesen zu messen, bedurfte er einer Membran, welche für das Lösungsmittel durchlässig, für gelöste kristallisierbare Stoffe aber undurchlässig ist. Den Weg hierzu hatten schon frühere Untersuchungen von Moritz Traube gewiesen, welcher durch Fällung von Kupfersalzen mit Ferrocyankalium „Niederschlagsmembranen" erzeugte. Diese waren aber so leicht verletzbar, daß sie für messende Versuche nicht verwendbar waren. Die hierin liegende Schwierigkeit überwand nun Pfeffer dadurch, daß er den aus dünnen Lamellen bestehenden Niederschlag von Ferrocyankupfer in den Poren einer Tonzelle erzeugte, was ihn in den Stand setzte, seinen bekannten Apparat zur Messung des osmotischen Druckes zu konstruieren. Er benutzte ihn zunächst für die Untersuchung von Zuckerlösungen und stellte fest, daß bei diesen der osmotische Druck der Konzentration proportional ist. Weiter bestimmte er die Abhängigkeit des osmotischen Druckes von der Temperatur, und fand, daß er mit steigender Temperatur zunimmt.

Die Messungen Pfeffers gaben später van't Hoff die Grundlage für eine neue Theorie der Lösungen. An den von Pfeffer ermittelten Zahlenwerten zeigte er, daß für Lösungen dieselben Gesetze gelten wie für Gase, nämlich das Boyle-Mariottesche und das Gay-Lussacsche Gesetz, daß also die Gasgleichung $pv = RT$ auch für Lösungen gilt — nur daß in diesen p den osmotischen Druck bedeutet. Im Jahre 1886 formulierte er die hierin liegende Gesetzmäßigkeit durch den Satz, daß der osmotische Druck einer Lösung denselben Wert hat wie der Druck, den der gelöste Körper ausüben würde, wenn er als Gas denselben Raum erfüllen würde wie die Lösung.

Hieraus ergab sich nun von selbst die Übertragung der Avogadroschen Hypothese von den Gasen auf Lösungen, wonach Lösungen von gleichem osmotischen Druck bei gleicher Temperatur im gleichen Raume die gleiche Anzahl von Molekeln enthalten. Solche Lösungen wurden als „isotonisch" bezeichnet.

Die nähere Untersuchung zeigte aber, daß diese einfache Gesetzmäßigkeit scharf nur für verdünnte Lösungen gültig ist; bei größerer Konzentration treten erhebliche Abweichungen ein. Dies war aber eigentlich zu erwarten. Gelten doch die Gasgesetze auch nur so lange, als das Gas von dem Kondensationspunkte weit entfernt ist, also nicht mehr für Dämpfe. Konzentrierte Lösungen aber gleichen den Dämpfen, insofern sie sich dem Punkte nähern, bei dem der gelöste Körper sich kristallinisch ausscheidet.

Stellt man sich von verschiedenen Körpern in demselben Lösungsmittel Lösungen her, deren Konzentrationen sich verhalten wie ihre Molekulargewichte, so erweisen sie sich als isotonisch: sie üben denselben osmotischen Druck aus. Hieraus ergab sich die Möglichkeit, Molekulargewichte mittels des osmotischen Druckes zu bestimmen, ebenso wie man sie seit Jahrzehnten aus den Dampfdichten ableitete. Eine Schwierigkeit lag nur darin, daß die Bestimmung des osmotischen Druckes keine einfache Operation ist, die sich im Laboratorium bequem zur Ermittelung von Molekulargewichten verwerten ließe. Es war deshalb von großem Werte, daß man an die Stelle des osmotischen Druckes die Erniedrigung des Gefrierpunktes und der Dampfspannung setzen konnte, welche dem osmotischen Druck proportional sind und sich leichter bestimmen lassen als dieser. Die Auffindung dieser Beziehungen war das Verdienst von François Raoult, welcher 1884 zunächst die Gefrierpunkts-Erniedrigung zur Bestimmung der Molekulargewichte benutzte. Später wurde dann die Dampfdruck-Erniedrigung durch die Erhöhung des Siedepunktes ersetzt. Besonders diese beiden Methoden haben sich schnell in den Laboratorien eingebürgert, wodurch es möglich geworden ist, von vielen, nicht unzersetzt flüchtigen Körpern durch einfache physikalische Messung die Molekulargewichte zu bestimmen. Zahlreiche Apparate wurden für diesen Zweck konstruiert; um die Ausbildung dieser Technik hat sich besonders Ernst Beckmann verdient gemacht. — Nach diesem Prinzip ermittelten Ramsay, Tammann, Heycock und Neville die Molekular-

gewichte einer ganzen Anzahl von Metallen durch die Gefrierpunktserniedrigung ihrer metallischen Lösungen und fanden sie übereinstimmend mit ihren Atomgewichten. Hieraus folgte, daß die Molekeln dieser Metalle aus einzelnen Atomen bestehen. — Übrigens hat F. W. Küster gezeigt, daß das Raoultsche Gesetz der Gefrierpunktserniedrigung auf isomorphe Mischungen keine Anwendung findet.

Während die Bestimmung des osmotischen Druckes bei Zucker und andern organischen Körpern normale Werte geliefert hatte, zeigten sich bei Säuren, Basen und Salzen unerwartete Abweichungen. So ergab eine verdünnte Chlorkaliumlösung das doppelte, eine Lösung von Kaliumsulfat oder von Chlorbaryum das dreifache des berechneten Wertes. Diese Erscheinungen deuteten auf einen Dissoziationsvorgang innerhalb der Lösung; man konnte sie mit den abnormen Dampfdichten des Phosphorpentachlorids und des Salmiaks vergleichen, welche bei der Verdampfung in kleinere Molekeln zerfallen. Aber welcher Art Dissoziation Säuren, Basen und Salze in wässeriger Lösung unterliegen können, blieb zunächst völlig rätselhaft.

Die Lösung dieses Rätsels fand aber schon im Jahre 1887 der Schwede Svante Arrhenius. Er wies darauf hin, daß alle die Körper, welche normale Werte ergeben, in wässeriger Lösung den elektrischen Strom nicht leiten, während Salze, Säuren und Basen, welche abnorme Werte lieferten, den Strom unter Zersetzung leiten, weshalb sie als Elektrolyte bezeichnet werden. Gestützt auf die umfassenden Untersuchungen von Hittorf und Friedr. Kohlrausch über die Wanderungsgeschwindigkeit der Ionen unter dem Einfluß des elektrischen Stromes sprach er die kühne Ansicht aus, daß in verdünnten Lösungen die Elektrolyte nicht als solche enthalten sind, sondern daß sie schon ohne Einwirkung des Stromes in die elektrisch geladenen Ionen gespalten sind; also z. B. Chlorkalium in positive Kalium- und negative Chlorionen, Kaliumsulfat in positive Kalium- und negative Sulfationen (SO_4) etc. Hierfür konnte der Umstand geltend gemacht werden, daß bei den Elektrolyten, abgesehen von der Polarisation, ebenso wie bei den Metallen, schon die geringste elektromotorische Kraft einen entsprechenden Strom bewirkt, was unverständlich wäre, wenn der Elektrolyt erst durch den Strom zerlegt werden müßte. Denn nach Faraday wird in Elektrolyten die Elektrizität durch die Ionen fortgeleitet.

Die Hypothese von Arrhenius führte also zu dem Schlusse, daß in verdünnten Chlorkaliumlösungen an Stelle einer Molekel dieses Salzes je zwei Ionen, in einer Lösung von Kaliumsulfat an der Stelle einer K_2SO_4-Molekel zwei Kalium- und ein SO_4-, zusammen also drei Ionen enthalten sind. Wenn diese Ionen den osmotischen Druck wie ungespaltene Molekeln beeinflussen, so mußte er bei der Chlorkaliumlösung doppelt, bei der Kaliumsulfatlösung dreimal so groß sein als sich für unzersetzte Molekeln berechnet, wie es denn der Versuch auch ergeben hat. Eine so weitgehende Spaltung erfolgt freilich nur in verdünnten Lösungen, streng genommen erst bei unendlicher Verdünnung. In konzentrierteren Lösungen zeigt der osmotische Druck kleinere Werte; hier findet also nur eine partielle Spaltung statt, die Ionen sind z. T. zu nicht gespaltenen Molekeln „assoziiert".

Das ist die Theorie der elektrolytischen Dissoziation. Wie wir mehrfach sahen, ist die Aufstellung neuer Theorien, welche in Gegensatz zu alten, durch die Überlieferung geheiligten Anschauungen traten, meist auf Widerspruch gestoßen. Wohl selten ist dieser Widerspruch ein so starker gewesen, als gegenüber der Theorie von Arrhenius. Wie kann, so sagte man, in einer wässerigen Chlorkaliumlösung freies Kalium enthalten sein, das ja auf Wasser mit äußerster Heftigkeit einwirkt, und freies Chlor, das sich durch den Geruch und die bleichenden Wirkungen zu erkennen geben müßte? Man übersah aber dabei, daß positiv geladene Kalium- und negativ geladene Chlorionen ganz etwas anderes sind, als die elektrisch neutralen Molekeln der freien Elemente, von denen sie sich etwa unterscheiden müßten wie die allotropen Modifikationen ein und desselben Elementes. Allmählich gewann denn auch die elektrolytische Dissoziationstheorie immer mehr Anhänger, und schließlich wurde sie zu einem Eckstein des chemischen Lehrgebäudes.

Zu diesem verhältnismäßig schnellen Erfolge hat wohl der Umstand mit beigetragen, daß sie für viele längst bekannte, aber im Grunde unverstandene Erscheinungen eine befriedigende Erklärung geliefert hat. Am auffallendsten machte sich das geltend auf dem Gebiete der analytischen Chemie. Die Tatsache, daß alle Salze eines Metalls dieselben Reaktionen geben, gleichgültig, welche Säure sie enthalten, und ebenso alle Salze einer Säure, unabhängig von dem in ihnen enthaltenen Metall, nahm man wohl als durch tausendfache

Erfahrung bestätigt hin, ohne sich klar zu machen, daß sie mit der Annahme, nach welcher in jedem Salze eine andere Verbindung vorliegen sollte, eigentlich unvereinbar ist. Die Dissoziationstheorie forderte dies geradezu als notwendige Folgerung: die Reaktionen in wässeriger Lösung kommen den in ihnen enthaltenen Ionen zu. So geben alle Silbersalze, welche dieselben Silberionen in Lösung senden, dieselben Silberreaktionen, und ebenso verhält es sich mit den Salzen der Schwefelsäure etc. — Es gibt aber auch Verbindungen, welche nicht die gewöhnlichen Ionen enthalten, wie die Doppelverbindungen von Gold-, Silber-, Kupfercyanür mit den Alkalicyaniden. Die Lösungen dieser Verbindungen enthalten die Metalle der Hauptsache nach in komplexen Ionen und geben deshalb ganz andere Reaktionen als die Nitrate, Sulfate und Chloride derselben Metalle. Um die Klarstellung dieser Dinge und die Erkämpfung ihrer Anerkennung bei den Chemikern hat sich Wilhelm Ostwald sehr verdient gemacht, besonders durch ein von ihm verfaßtes Werkchen „Die wissenschaftlichen Grundlagen der analytischen Chemie“.

Eine andere Erscheinung, welche durch die elektrolytische Dissoziationstheorie eine interessante Beleuchtung gefunden hat, ist die Ausfällung edlerer Metalle aus den Lösungen ihrer Salze durch weniger edle, oder wie man auch sagte, der elektronegativeren durch elektropositivere. Walther Nernst erklärte dies durch die größere Neigung der unedlen Metalle, in den Ionenzustand überzugehen, und verglich die sich darin äußernde Kraft mit dem Druck eines Gases oder Dampfes. Nach ihm fällt Zink das Kupfer aus seinen Lösungen, weil es einen stärkeren „Lösungsdruck“ besitzt als dieses. So hat Nernst auch eine Theorie der galvanischen Ketten gegeben, nach welcher z. B. die Quelle für die Arbeitsleistung des Daniellschen Elementes in dem Unterschiede zwischen den Lösungsdrucken des Zinks und des Kupfers beruht.

Auch die Verwandtschaftslehre wurde durch die Dissoziationstheorie in hervorragender Weise befruchtet. Nach ihr zerfallen die Säuren in wässeriger Lösung in Wasserstoff- und Säureionen, die Basen in Metall- und Hydroxylionen. Diese Spaltung ist aber nur bei den verdünnten Lösungen starker Säuren und starker Basen nahezu vollständig, bei schwachen unvollständig. In dem Grade dieser Spaltung, welcher in der Dissoziationskonstante seinen ziffermäßigen Ausdruck fand, hatte man daher zum erstenmal ein exaktes Maß für die Stärke der Säu-

ren und Basen. Man ermittelte sie durch Bestimmung der Leitfähigkeit; zur Bestimmung derselben in Elektrolyten hat Friedrich Kohlrausch einen sehr einfachen Apparat angegeben, der in den Laboratorien allgemein angewandt wird. So wurden die Dissoziations-Konstanten einer großen Zahl anorganischer und organischer Säuren und Basen bestimmt und beispielsweise festgestellt, daß entgegen der früheren Ansicht Salzsäure und Salpetersäure stärkere Säuren sind als Schwefelsäure.

Auch die Invertierung des Rohrzuckers durch Säuren wurde benutzt, um die Stärke der betreffenden Säuren zu bestimmen. Wie schon Wilhelmy gezeigt hatte, ist die Geschwindigkeit dieser Umsetzung der Konzentration der Säuren proportional. Nach der Dissoziationstheorie mußte man als das hierbei Wirksame die Wasserstoffionen ansehen und schließen, daß die Invertierungsgeschwindigkeit unter dem Einfluß verschiedener Säuren bei äquivalenter Konzentration derselben der Konzentration der Wasserstoffionen proportional ist. Da diese Konzentration ein Maß für die Stärke der Säuren abgibt, so konnte man also aus der Invertierungsgeschwindigkeit auf die relative Stärke der verwendeten Säuren schließen. Die Ergebnisse dieser Messungen stimmten befriedigend mit den durch Leitfähigkeitsbestimmungen erhaltenen überein.

Die Dissoziationstheorie brachte auch eine Erklärung für die Erfahrung, daß die Salze starker Säuren mit schwachen Basen sauer reagieren, diejenigen starker Basen mit schwachen Säuren alkalisch. Dies ist eine Folge der Hydrolyse, welche bewirkt, daß die erste Gruppe von Salzen freie Wasserstoffionen in die Lösung sendet, die zweite Gruppe freie Hydroxylionen.

Wilhelm Hittorf wurde am 27. März 1824 in Bonn geboren. Ursprünglich Mathematiker, habilitierte er sich 1847 auf Veranlassung des preußischen Ministeriums an der Akademie zu Münster in Westphalen und übernahm dort 1852 als außerordentlicher, 1856 als ordentlicher Professor das doppelte Lehramt der Physik und Chemie. 1879 wurde daselbst eine besondere Professur für Chemie errichtet, so daß er sich auf sein eigentliches Fach, die Physik, beschränken konnte. 1890 trat er vom Lehramt zurück, hat sich dann aber noch lange Jahre in freier wissenschaftlicher Arbeit betätigt. Er starb 1914 im 91. Lebensjahre.

Durch seine Untersuchungen über die Wanderung der Ionen, deren erste Ergebnisse er 1853 bekannt machte, hat er die

Lehre von der Stromleitung der Elektrolyten wissenschaftlich begründet; aber die Anerkennung blieb ihm Jahrzehnte lang versagt, und erst im höchsten Alter hatte er die Freude, zu sehen, welch reiche Früchte die Arbeit seiner jungen Jahre gebracht hat. Früheren Erfolg hatte er mit seinen Untersuchungen über die Gasspektren. Die „Hittorfschen Röhren" haben sich bald das Heimatrecht in der Physik erworben. — Auch mit der Passivität der Metalle hat er sich erfolgreich beschäftigt; seine Untersuchungen wurden der Ausgangspunkt für die Erforschung dieser rätselhaften, auch jetzt noch nicht völlig aufgeklärten Erscheinung.

François Raoult, geboren am 10. Mai 1830 in Fournes, Dép. du Nord, wurde Professor der Chemie zuerst am Lyceum in Sens, 1867 an der Universität zu Grenoble. Unähnlich den meisten seiner Landsleute, erschien ihm nicht eine Stellung in Paris als das Ziel seines Strebens. Er blieb Professor in Grenoble bis zu seinem Lebensende. Nach Vollendung des 70. Lebensjahres wurde er, was eine seltene Auszeichnung war, in seinen akademischen Ämtern neu bestätigt. Am 1. April 1901 ist er schmerzlos verschieden. — Raoult beschäftigte sich zunächst mit Fragen der Elektrochemie, insbesondere mit der Erforschung der Beziehungen zwischen der Wärmetönung einer Reaktion und ihrer auf elektromotorischem Wege gewinnbaren Wärme, d. i. nach heutiger Ausdrucksweise das Verhältnis der Gesamtenergie zur freien Energie einer Reaktion. Schon 1863 hob er als Ergebnis seiner Messungen hervor, daß nur beim Daniell-Element beide Größen übereinstimmen, und daß die Differenzen, die er bei andern Kombinationen feststellte, von hoher physikalischer Wichtigkeit sind. — Später folgten dann seine grundlegenden Forschungen über die Gesetze der Gefrierpunkts- und Dampfdruckerniedrigung und die darauf gegründete Molekulargewichts-Bestimmung.

Friedrich Kohlrausch wurde am 14. Oktober 1840 zu Rinteln a. d. Weser geboren. Sein Großvater war der Historiker Friedrich Kohlrausch; sein Vater, der Physiker Rudolf Kohlrausch hat mit Wilhelm Weber die ersten Messungen der elektrischen Ströme in mechanischem Maß ausgeführt. — Friedrich Kohlrausch wurde zuerst Assistent an der Sternwarte in Göttingen, darauf Dozent am Physikalischen Verein in

Frankfurt a. Main. Von da ging er wieder nach Göttingen, wo er sich habilitierte und 1866 Extraordinarius wurde. 1870 erhielt er die Professur für Physik am Polytechnikum in Zürich, 1871 in Darmstadt; 1875 wurde er ordentlicher Professor der Physik in Würzburg, 1888 in Straßburg; 1895 als Nachfolger von Helmholtz Präsident der Physikalischen Reichsanstalt in Charlottenburg. 1905 trat er in den Ruhestand und verbrachte die letzten Lebensjahre in Marburg, wo er am 17. Januar 1910, kurz vor Vollendung des 70. Lebensjahres, gestorben ist. — Die Arbeiten von Kohlrausch betrafen hauptsächlich den galvanischen Strom und die Elastizität fester Körper. Wir sahen schon, welche Bedeutung seine Bestimmung der Leitfähigkeit in Elektrolyten für die Chemie gehabt hat. Durch sein Lehrbuch und seinen Leitfaden der praktischen Physik hat er dem physikalischen Unterrichte wertvolle Dienste geleistet.

Wilhelm Pfeffer wurde am 9. März 1845 zu Grebenstein bei Kassel geboren. Sein Vater, der Apotheker war, hat ihn schon früh zur Beobachtung der Pflanzen angeregt. Er promvierte bereits 1865 in Göttingen mit einer rein chemischen Dissertation und ergriff dann den väterlichen Apothekerberuf, ging aber 1869 nach Berlin zu Pringsheim, um sich in der Botanik weiter auszubilden, darauf nach Würzburg zu Sachs. 1871 habilitierte er sich in Marburg für Botanik. 1873 wurde er außerordentlicher Professor in Bonn, 1877 Ordinarius in Basel, und schon im folgenden Jahr in Tübingen. Im Herbst 1887 wurde er nach Leipzig berufen. Er starb am 1. Februar 1920. — Pfeffers Arbeitsfeld war die Pflanzenphysiologie, die er durch ausgezeichnete Untersuchungen in vielseitigster Weise bereichert hat. Seine auch für die Chemie so wichtigen osmotischen Untersuchungen, die er 1872 in Marburg begann, hat er zum größten Teil in Bonn durchgeführt. 1881 erschien seine Pflanzenphysiologie, 1887—1904 die zweite, stark vermehrte Auflage derselben.

Wilhelm Ostwald, geboren am 2. September 1853 zu Riga als Sohn des Böttchermeisters Ostwald, studierte in Dorpat, wo er 1875 Assistent am physikalischen, 1880 am chemischen Institut der Universität und 1877 Privatdozent wurde. 1881 wurde er Professor der Chemie am Polytechnikum in Riga, 1887 Professor für physikalische Chemie an der Universität Leipzig. 1906 trat er

vom Lehramte zurück und lebt seitdem in seiner Villa „Energie“ in Großbothen (Kgr. Sachsen). — 1909 erhielt er den Nobelpreis.

Wilh. Ostwald ist einer der hervorragendsten Vertreter der physikalischen Chemie. Er hat zahlreiche Experimentaluntersuchungen ausgeführt, welche sich zum größten Teil auf Fragen der chemischen Verwandtschaft beziehen. So bestimmte er die elektrische Leitfähigkeit einer großen Zahl organischer Säuren und leitete daraus ihre Stärke ab. Auch wurde er zu einem Vorkämpfer der elektrolytischen Dissoziations-Theorie. Besonders eindrucksvoll war eine von ihm durchgeführte Untersuchung, in welcher er zeigte, daß die Farbe der Lösungen von Säuren, Basen und Salzen nur von der Natur der darin enthaltenen Ionen abhängt.

Ostwald ist auch ein Schriftsteller von seltener Fruchtbarkeit. Durch seine zahlreichen größeren und kleineren Werke ist er in höchst wirksamer Weise für die Verbreitung und Anerkennung der neueren physikalisch-chemischen Lehren eingetreten, als deren Apostel man ihn bezeichnen kann. Erwähnt sei sein großes, mehrbändiges „Lehrbuch der allgemeinen Chemie“ und der kleinere „Grundriß der allgemeinen Chemie“, sowie die „Grundlinien der anorganischen Chemie“ und die „Leitlinien der Chemie“, deren zweite Auflage 1908 unter dem Titel „Der Werdegang einer Wissenschaft“ erschienen ist. In dem schon erwähnten kleinen Werke „Die wissenschaftlichen Grundlagen der analytischen Chemie“, welches 1920 in 7. Auflage erschien, hat er in anziehender und überzeugender Weise die neuen Anschauungen auf die längst bekannten Tatsachen der analytischen Chemie angewandt. In dem gemeinschaftlich mit R. Luther herausgegebenen „Hand- und Hilfsbuch zur Ausführung physikochemischer Messungen“ hat er ein für die praktischen Arbeiten im Laboratorium höchst nützliches Hilfsmittel geschaffen. — Das große Werk „Elektrochemie, ihre Geschichte und Lehre“ ist, wie der Titel sagt, vornehmlich historischen Charakters. — Die „Schule der Chemie“ will die Lehren der Chemie jugendlichen Lesern in ganz elementarer Form vermitteln.

Ein besonderes Verdienst hat sich Ostwald erworben durch die Begründung der Zeitschrift für physikalische Chemie im Jahre 1887, welche in dem Menschenalter ihres Bestehens das wichtigste Organ für die Veröffentlichung physikalisch-chemischer Arbeiten geworden ist. Er hat auch die Deutsche elektrochemische Gesellschaft

ins Leben gerufen, welche später den Namen „Deutsche Bunsengesellschaft für angewandte physikalische Chemie“ angenommen hat. — Durch die von ihm begründete Sammlung „Klassiker der exakten Wissenschaften“ hat er grundlegende Arbeiten hervorragender Forscher leicht zugänglich gemacht und dadurch das Studium der Originalmitteilungen außerordentlich erleichtert.

Im Jahre 1909 erschien sein Werk „Große Männer“, in dem er die Kennzeichen genialer Veranlagung und ihre Entwickelung geschildert hat. — Einen heftigen Kampf führte er gegen den „wissenschaftlichen Materialismus“. Er vertrat die Ansicht, daß es zum Begreifen der physischen Erscheinungen der Annahme einer Materie nicht bedarf, sondern daß es genügt, die Umwandlungen der Energie zu untersuchen, welche mit diesen Erscheinungen verknüpft sind. Einen andern Kampf führte er gegen die atomistische Betrachtungsweise der physikalischen und chemischen Vorgänge; doch ist sein Widerspruch in letzter Zeit verstummt infolge der Stütze, welche die Atomistik durch die Erforschung der Brownschen Bewegung und der radioaktiven Erscheinungen gewonnen hat.

In seinen späteren Lebensjahren hat sich Ostwald, getreu den in seinen „Großen Männern“ vertretenen Ansichten, von der Chemie mehr und mehr abgewendet und gesucht, eine neue Naturphilosophie zu begründen, der er auch in den „Annalen der Naturphilosophie“ ein besonderes Organ gegeben hat. Er unterstützt die Bestrebungen zur Einführung einer Weltsprache und schloß sich der monistischen Bewegung an. Einige Jahre war er Vorsitzender des deutschen Monistenbundes. — Seit den letzten Jahren beschäftigt er sich viel mit der Theorie der Farben; er stellte einen Farbenatlas her, mit dessen Hilfe eine jede Farbe genau charakterisiert werden kann.

Svante Arrhenius, geboren den 19. Februar 1859 auf Schloß Wijk bei Upsala, studierte in Upsala und Stockholm und wurde 1884 Privatdozent der physikalischen Chemie in Upsala; ging dann aber zu seiner weiteren Ausbildung noch nach Riga, Würzburg, Graz, Amsterdam und Leipzig. 1891 wurde er Lehrer und 1895 ordentlicher Professor der Physik an der Hochschule Stockholm. — Arrhenius' Arbeiten sind hauptsächlich physikalisch-chemischer Natur, sein Hauptwerk ist die Aufstellung und Begründung der elektrolytischen Dissoziationstheorie. — In der letzten Zeit hat er versucht, die Thermodynamik auf kosmo-

gonische Fragen anzuwenden. In seinem Werke „Das Werden der Welten" erörtert er die Frage, ob der zweite Hauptsatz der Wärmetheorie unter allen Umständen gültig ist, und vertritt die Ansicht, daß unter ganz veränderten Bedingungen die Gesamtsumme der Entropie nicht zu-, sondern abnimmt. Solche Umstände könnten bei der Entstehung neuer Welten wirksam sein. — Die Abstoßung der Kometenschweife von der Sonne führt er auf den Druck der sie treffenden Sonnenstrahlen zurück.

Walther Nernst, geboren am 25. Juni 1864 zu Briesen in Westpr., studierte 1883—1887 in Zürich, Berlin, Graz und Würzburg, promovierte 1887, wurde im gleichen Jahre Ostwalds Assistent in Leipzig und habilitierte sich daselbst 1889 für physikalische Chemie. 1891 wurde er außerordentlicher, 1894 ordentlicher Professor in Göttingen, wo er 1895 das Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie errichtete. 1905 ging er als Nachfolger H. Landolts nach Berlin.

Nernsts Arbeiten betrafen zunächst Probleme der Elektrochemie. Durch Einführung des Begriffs „Lösungsdruck" gelang es ihm, in sehr anschaulicher Weise die Theorie der galvanischen Ketten vom Standpunkte der Ionentheorie und des osmotischen Druckes darzustellen. — Später wandte er sich anderen Gebieten der physikalischen Chemie zu. Er erweiterte beträchtlich die Temperaturgrenzen der Dampfdichtebestimmung, so daß Molekulargewichte jetzt bei viel höheren Temperaturen bestimmt werden können, als es früher möglich war. — Durch sein in neuerer Zeit aufgestelltes Wärmetheorem gab er einen Weg an, um aus der Wärmetönung eines chemischen Vorganges seine freie Energie zu berechnen. Die aus seinem Wärmesatze sich ergebende Folgerung, daß die spezifischen Wärmen der festen Körper mit sinkender Temperatur stark abnehmen, um sich beim absoluten Nullpunkte der Null zu nähern, konnte er durch ausgezeichnete Experimentaluntersuchungen glänzend bestätigen.

Weitere wichtige Entdeckungen in der zweiten Hälfte des 19. Jahrhunderts.

Obwohl seit der Aufstellung des periodischen Systems der Elemente die anorganische Chemie einen kräftigen Aufschwung nahm, hat sich doch auch die organisch-chemische Forschung noch immer mächtiger entfaltet. Wenn wir diese Entwickelung weiter verfolgen wollen, so dürfen wir uns nicht in Einzelheiten verlieren, und können nur auf die besonders wichtigen Merksteine am Wege hinweisen.

Da sei zunächst auf anorganischem Gebiete die Verdichtung der „permanenten Gase" erwähnt, welche im Jahre 1877 R. Pictet in Genf und L. Cailletet in Paris gelungen ist. Sie wurde später durch Olszewski, Dewar, Kamerlingh-Onnes eingehend studiert und die Methoden weiter ausgebildet. Um die technische Herstellung und Verwendung der flüssigen Luft hat sich besonders C. Linde verdient gemacht.

1865 entdeckte Wilh. Lossen das Hydroxylamin, welches er durch Reduktion der Salpetersäureester erhalten hat. Bedeutend später erfolgte dann die Auffindung des Hydrazins (1889) und der Stickstoffwasserstoffsäure (1890), welche Theod. Curtius im Verlaufe seiner umfassenden Untersuchungen über den Diazoessigester[64a]) auf weiten Umwegen erhalten hatte. Das Hydroxylamin wird jetzt bequemer nach Jul. Tafel durch elektrolytische Reduktion der Salpetersäure dargestellt; für das Hydrazin fand Joh. Thiele 1892 eine einfachere Darstellung aus Amidoguanidin, und die Stickstoffwasserstoffsäure lehrte in demselben Jahre Wilhelm Wislicenus aus rein anorganischen Stoffen darstellen, nämlich durch Einwirkung von Natriumamid auf Stickoxydul. — Das Hydroxylamin führte 1873

[64a]) Im Diazoessigester hatte Curtius 1883 die erste der aliphatischen Diazoverbindungen entdeckt, deren Prototyp, das Diazomethan 1894 durch H. v. Pechmann aufgefunden wurde.

Victor Meyer durch die Entdeckung der Oxime als charakteristisches Reagens auf Aldehyde und Ketone ein.

Die ersten Alkylderivate des Hydroxylamins beschrieb W. Lossen im Jahre 1876. Durch Spaltung des Äthylbenzhydroxamsäure-Äthylesters erhielt er das α-Äthylhydroxylamin, $H_2N . OC_2H_5$. Das β-Methylhydroxylamin, $HO . NH . CH_3$ gewann M. Dittrich 1890 durch Erhitzen des am Stickstoff alkylierten Benzaldoxims mit Salzsäure. Ein Jahr darauf erhielten E. Hoffmann und V. Meyer die β-Alkylhydroxylamine durch Reduktion der Nitroparaffine mit Zinnchlorür; vorteilhafter stellte sie 1894 E. Bamberger durch Zinkstaub und Wasser dar.

In entsprechender Weise erhielten 1894 gleichzeitig E. Bamberger und A. Wohl das β-Phenylhydroxylamin aus Nitrobenzol. — Seine Umlagerung in p-Aminophenol unter dem Einfluß von Säuren

$$C_6H_5 . NH . OH \longrightarrow p\text{-}C_6H_4 . NH_2 . OH$$

war die Ursache, daß es nicht schon früher entdeckt wurde.

Das Hydrazin, $NH_2 . NH_2$ ist die anorganische Muttersubstanz der schon 1875 von Emil Fischer entdeckten arylierten Hydrazine, welche ebenso wie Hydroxylamin ein Erkennungsmittel für Aldehyde und Ketone wurden. Das Phenylhydrazin, $C_6H_5 . NH . NH_2$ diente seinem Entdecker als Schlüssel zum Eingangstor in das weite Gebiet der natürlichen und künstlichen Zuckerarten, da es auch mit den schwer kristallisierenden Verbindungen dieser Gruppe die so charakteristischen und leicht zu isolierenden Osazone bildet. Im Jahre 1883 erhielt Knorr durch Kondensation von Phenylhydrazin mit Acetessigester das N-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon, und aus diesem durch weitere Methylierung das 1, 2, 3-Phenyldimethyl-5-pyrazolon, welches sich unter dem Namen Antipyrin rasch im Arzneischatz eingebürgert hat. — Die Stickstoffwasserstoffsäure und ihre Salze — Azide — explodieren heftig; das Bleiazid wird neuerdings als Initialzündmittel für Feuerwaffen verwendet.

Von Entdeckungen auf anorganisch-chemischem Gebiete sei noch erwähnt die Isolierung des freien Fluors durch Henri Moissan im Jahre 1886.

Besonders charakteristisch für die Entwickelung der organischen Chemie in der zweiten Hälfte des vorigen Jahrhunderts war das Hervortreten der synthetischen Richtung. Einzelne Synthesen waren allerdings schon in früherer Zeit ausgeführt worden. Die älteste Synthese eines pflanzlichen Stoffes war wohl die von Fr. Wöhler schon 1824 aufgefundene Bildung der Oxalsäure aus Cyan, welche damals aber wenig beachtet wurde. Im Jahre 1828 folgte dann seine berühmte Umwandlung des cyansauren Ammoniums in den isomeren Harnstoff. Aber Oxalsäure und Harnstoff konnten allenfalls noch als anorganische Verbindungen gelten, der letztere ist ja nichts anderes als das Amid der Kohlensäure. Unzweifelhaft in das Gebiet der organischen Chemie gehörten dagegen die Synthesen der Alkylcyanide, welche Pelouze 1834 durch Umsetzung von Cyankalium mit alkylschwefelsauren Salzen, und 1854 Williamson mittels der Alkylhaloide erhalten hatte. Kolbe entdeckte 1848 ihre Verseifung zu den entsprechenden Carbonsäuren, wodurch sie ein wichtiges Mittel zur Synthese organischer Säuren geworden sind. Kurz vorher, im Jahre 1845, hatte er die Synthese der Trichloressigsäure aus Schwefelkohlenstoff, Chlor und Wasser bewirkt, und da 1842 Melsens die Trichloressigsäure durch naszierenden Wasserstoff in Essigsäure zurückverwandelt hatte, so war damit eine Synthese der Essigsäure aus den Elementen bewirkt. Im Jahre 1870 hat dann Berthelot das Acetylen durch Einwirkung von Luft und Kalilauge in Essigsäure übergeführt; auch das war eine Elementar-Synthese. Denn schon im Jahre 1862 hatte er Acetylen erhalten, indem er den elektrischen Flammenbogen in einer Wasserstoff-Atmosphäre zwischen Kohlenelektroden erzeugte. Vier Jahre vorher hatte er die Synthese des Methans bewirkt durch Überleiten eines Gemisches von Schwefelkohlenstoffdampf und Schwefelwasserstoff über erhitztes Kupfer.

Die Homologen des Methans hatte Frankland 1849 mit Hilfe der von ihm entdeckten Zinkalkyle dargestellt. Durch Einwirkung von Wasser erhielt er daraus Kohlenwasserstoffe vom gleichen Kohlenstoffgehalt wie die in den Zinkalkylen enthaltenen Radikale, also z. B. aus Zinkäthyl Äthan; das war also keine Synthese. Als er aber auf die Zinkalkyle Alkylhaloide einwirken ließ, erhielt er Verbindungen von höherem Kohlenstoffgehalt, z. B. aus Zinkäthyl und Äthyljodid Butan. An diese Synthesen knüpften

sich längere Erörterungen über die Konstitution der durch sie erhaltenen Kohlenwasserstoffe, welche als die freien Alkoholradikale betrachtet wurden. Im Verlaufe dieser Diskussionen stellte Wurtz 1854 durch Einwirkung von Natrium auf die Alkyljodide die Alkoholradikale Franklands dar, aus einem Gemisch zweier Jodide daneben die „gemischten Alkoholradikale", z. B. „Methyläthyl", $CH_3 . C_2H_5$, das heutige Propan. Die Identität des „Äthylwasserstoffs", $C_2H_5 . H$ mit „Dimethyl", $CH_3 . CH_3$ wurde erst 1864 von Carl Schorlemmer sicher erwiesen.

1864 teilte Fittig die ersten Synthesen von Homologen des Benzols durch Einwirkung von Natrium auf Gemische von Brombenzolen und Jodalkylen mit, durch welche die Konstitution dieser Kohlenwasserstoffe festgestellt wurde. Später (1877) erhielten sie Friedel und Crafts durch die nach ihnen benannte Reaktion: Einwirkung von Alkylhaloiden auf Benzolkohlenwasserstoffe in Gegenwart von Aluminiumchlorid. Sie war synthetisch sehr ergiebig, lieferte aber hinsichtlich der Konstitution der erhaltenen Kohlenwasserstoffe nicht so eindeutige Ergebnisse wie die Fittigsche Synthese.

In der zweiten Hälfte der sechziger Jahre führte Berthelot seine berühmten Acetylen-Kondensationen aus, durch welche er Benzol, Naphthalin und Anthracen synthetisch erhielt; sie sind schon bei früherer Gelegenheit erwähnt worden.

Anderer Art waren die Synthesen, welche Baeyer zu Anfang der siebziger Jahre durch Kondensation unter Wasserabspaltung ausführte. Als Beispiel diene die 1873 bewirkte Synthese des Diphenylmethans aus Formaldehyd und Benzol; denselben Kohlenwasserstoff hatte zwei Jahre vorher Th. Zincke durch Einwirkung von Zinkstaub auf ein Gemisch von Benzol und Benzylchlorid synthetisch erhalten. 1874 stellte W. Hemilian in Baeyers Laboratorium durch Kondensation von Benzhydrol und Benzol das schon früher von Kekulé und Franchimont entdeckte Triphenylmethan dar.

In den Zeitabschnitt, der uns beschäftigt, fällt auch die 1863 von Geuther gemachte Entdeckung des Acetessigesters, welche für die organische Chemie so schwerwiegende Folgen hatte. Die Rolle, die der Acetessigester in der Entwickelung der Lehre von der Tautomerie gespielt hat, ist schon eingehend besprochen. Die Vertretbarkeit von Wasserstoff durch Alkalimetall ermöglichte die Ein-

führung von Alkohol- und Säureradikalen, welche hauptsächlich durch Joh. Wislicenus und seine Schüler, beginnend mit dem Jahre 1873, in umfassender Weise durchgeführt wurde. Da der Acetessigester, und ebenso seine Alkyl- und Säurederivate der Keton- und Säurespaltung unterliegen, so führten diese Umwandlungen schließlich zur Synthese homologer Ketone und Fettsäuren. — Die Bildungsweise des Acetessigesters durch Einwirkung von Natrium aus Essigester wurde 1887 von Ludwig Claisen aufgeklärt. Schon länger wußte man, daß Natrium auf Essigester nur einwirkt, wenn er — was gewöhnlich der Fall ist — kleine Mengen von Alkohol enthält. Da aus diesen Natriumäthylat entstehen muß, so folgerte Claisen, daß sich zunächst ein Additionsprodukt

$$CH_3 . C \begin{cases} OC_2H_5 \\ OC_2H_5 \\ ONa \end{cases}$$

bildet, welches sich dann mit einer zweiten Molekel Acetessigester, unter Abspaltung von 2 Mol. Alkohol, zu der Natriumverbindung des Acetessigesters kondensiert. Natriumäthylat erwies sich in der Hand Claisens auch als ein ausgezeichnetes Kondensationsmittel für andere Synthesen. — Der Acetessigester hat auch eine wichtige technische Anwendung gefunden, da er, wie erwähnt, seit 1887 nach Knorr zur Darstellung des Antipyrins benutzt wird.

Ähnlich dem Acetessigester bildet auch der Malonsäureester Natriumverbindungen, welche zuerst 1880 von Conrad, einem Schüler von Wislicenus, dann von Bischoff, Guthzeit u. a. zu Synthesen benutzt wurden. Durch Einwirkung von Alkyljodiden auf die Mononatriumverbindung erhielt man Homologe des Malonesters, und da die aus ihnen durch Verseifung entstehenden alkylierten Malonsäuren, wie die Malonsäure, leicht Kohlensäure abspalten, so konnten auch auf diesem Wege homologe Fettsäuren dargestellt werden. Die Dinatriumverbindung des Malonsäureesters benutzte 1884 W. H. Perkin jun. zur Synthese cyklischer Verbindungen; so erhielt er mit Äthylenbromid den Trimethylendicarbonsäure-Ester, mit Propylenbromid die entsprechende Tetramethylenverbindung. — Die Ersetzbarkeit der CH_2-Wasserstoffatome im Malonester ist auffallend, da er nicht wie der Acetessigester in einer Enolform auftreten kann.

Das Jahr 1872 hatte die Entdeckung der aliphatischen Nitrokörper durch Victor Meyer gebracht. Zwar kannte man schon vorher einige solche Verbindungen, wie Chlorpikrin, Nitroform, Tetranitrokohlenstoff u. a., aber diese vereinzelt stehenden Körper waren mehr oder weniger durch Zufall erhalten worden, und ihre Gewinnungsmethoden ließen keine Verallgemeinerung zu. Die Bedingungen, unter denen Nitroparaffine in analoger Weise entstehen wie die Nitroverbindungen der Benzolreihe, wurden erst viel später aufgefunden. — Bei der Reaktion, welche zur Darstellung der aliphatischen Nitroverbindungen führt — Einwirkung von Natriumnitrit auf Jodalkyle — entstehen auch die isomeren Ester der salpetrigen Säure, welche infolge ihres viel niederen Siedepunktes leicht getrennt werden können. Die Konstitution der neu entdeckten Verbindungen wurde durch Reduktion zu den entsprechenden Aminbasen festgestellt. Unter ihren chemischen Eigenschaften fiel besonders ihr Vermögen auf, mit Alkalimetallen Salze zu bilden, welche zunächst im Sinne der Formel $CH_3 . CHNa . NO_2$ aufgefaßt wurden. Wir sahen aber schon, daß man später die Nitroparaffine als Pseudosäuren erkannte, und demnach die Alkalisalze $CH_3 . CH{:}NO_2Na$ formulierte.

Die Einwirkung der salpetrigen Säure auf primäre Nitroverbindungen führte V. Meyer zur Entdeckung der Nitrolsäuren, z. B. Äthylnitrolsäure I

$$\text{I}\quad \begin{array}{l} CH_3 . \underset{\|}{C} . NO_2 \\ \quad\;\; N . OH . \end{array} \qquad\qquad \text{II}\quad \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!C\!<\!\!\begin{matrix} NO_2 \\ NO \end{matrix}$$

welche besonders charakteristisch sind durch die rotbraune Farbe ihrer Alkalisalze. — Ganz anders verlief die Einwirkung der salpetrigen Säure auf die sekundären Nitroverbindungen: sie lieferte die neutralen, durch ihre tiefblaue Farbe ausgezeichneten Pseudonitrole, z. B. Propylpseudonitrol, II. Die Entdeckung dieser merkwürdigen Körper, deren Bildung zu einer eleganten Unterscheidung primärer, sekundärer und tertiärer Alkohole durch einfache Farbenreaktionen benutzt werden konnte, wurde dann der Ausgangspunkt für Untersuchungen über die Einwirkung der salpetrigen Säure auf organische Verbindungen im allgemeinen. Das Ergebnis war, daß Körper, welche eine reaktionsfähige Gruppe CH_2 enthalten, niemals echte Nitrosoverbindungen liefern, sondern stets

Oximidokörper. So wurde z. B. aus dem Acetessigester die Verbindung

$$\begin{array}{l} CH_3 . CO . \underset{\underset{N . OH}{\|}}{C} . COOC_2H_5 \end{array}$$

erhalten. Und so groß erwies sich die Neigung zur Bildung der Oximidokörper, daß die homologen Acetessigester mit salpetriger Säure nur unter Abspaltung von Kohlensäure und Alkohol reagieren:

$$CH_3 . CO . CH(CH_3) . COOC_2H_5 + ON . OH = CO_2 + C_2H_5 . OH + CH_3 . CO . \underset{\underset{N . OH}{\|}}{C} . CH_3$$

Diese Erfahrung erweckte Zweifel, ob wahre organische Nitrosoverbindungen mit der Gruppe NO überhaupt existenzfähig sind, und selbst für die Pseudonitrole wurde eine andere Formulierung in Betracht gezogen. Spätere Untersuchungen von Piloty, Jul. Schmidt u. a. haben aber die ursprüngliche Formel bestätigt, und auch sonst die Existenz wahrer Nitrosoverbindungen erwiesen, deren NO-Gruppe an tertiären Kohlenstoff gebunden ist (I). Schließlich konnten in einigen Fällen sogar sekundäre Nitrosoverbindungen (II) dargestellt werden, welche freilich leicht in die isomeren Oximidokörper (III) übergehen:

$$\text{I} \quad \begin{matrix} R \\ R \\ R \end{matrix}\!\!>\! C . NO \qquad \text{II} \quad \begin{matrix} R \\ R \end{matrix}\!\!>\! C \!<\! \begin{matrix} H \\ NO \end{matrix} \quad \longrightarrow \quad \text{III} \quad \begin{matrix} R \\ R \end{matrix}\!\!>\! C : N . OH$$

Im weiteren Verlauf seiner Untersuchungen über die Nitrosoverbindungen entdeckte Victor Meyer die Oxime, welche alsbald zur Charakterisierung von Aldehyden und Ketonen allgemein benutzt wurden. Über ihre Stereoisomerie ist später zu berichten.

Die Annahme, daß in den Alkalisalzen der aliphatischen Nitrokörper die Wasserstoffatome der CH_2-Gruppe durch Metall ersetzt sind, veranlaßte Victor Meyer zu der Folgerung, daß „Wasserstoffatome, die sich am gleichen Kohlenstoffatome mit einer Nitrogruppe befinden, immer durch Metalle vertretbar sind" und erinnerte ihn an das entsprechende Verhalten des Acetessig- und des Malonesters. Er legte sich die Frage vor, „ob nicht die Phenylgruppe,

deren Negativität durch die saure Natur des Phenols und durch die abgeschwächte Basizität des Di- und Triphenylamins gegenüber dem Anilin bewiesen ist, eine ähnliche Wirkung haben möchte wie die CO-Gruppe." In der Tat konnte er 1887 zeigen, daß im Desoxybenzoin I und im Benzylcyanid II

$$\text{I}\quad C_6H_5.CO.CH_2.C_6H_5; \qquad \text{II}\quad C_6H_5.CH_2.CN$$

die Methylengruppe eine ähnliche Reaktionsfähigkeit besitzt wie im Acetessig- und Malonester; in Gegenwart von Natriumäthylat reagierten sie mit Halogenalkylen unter Bildung von Alkylderivaten $C_6H_5.CO.CHR.C_6H_5$ und $C_6H_5.CHR.CN$. Bei I war es die CO-, bei II die CN-Gruppe, die in Verbindung mit der Phenylgruppe die CH_2-Gruppe negativ beeinflußten.

Später sind diese Erfahrungen besonders durch Untersuchungen von A. Haller, F. Henrich, D. Vorländer, O. Hinsberg erweitert worden, wobei man zu der Ansicht kam, daß die „negative Natur organischer Radikale" auf deren ungesättigten Charakter zurückzuführen ist.

In die Zeit, die uns eben beschäftigt, fallen auch die wichtigen Untersuchungen über die Zuckergruppe, welche zur Feststellung der Konstitution und zur Synthese vieler ihrer Glieder geführt haben. Da die Hexosen $C_6H_{12}O_6$ durch naszierenden Wasserstoff in die entsprechenden sechswertigen Alkohole $C_6H_{14}O_6$ — Mannit, Sorbit, Dulcit — und diese durch Erhitzen mit konzentrierter Jodwasserstoffsäure in normales Hexyljodid übergeführt worden waren, so folgte auch für die Hexosen die normale Struktur ihrer sechsgliedrigen Kohlenstoffkette. Daraufhin hat Fittig schon im Jahre 1871 die Vermutung ausgesprochen, die Hexosen seien fünfwertige Aldehydalkohole. Die Struktur des Trauben- und Fruchtzuckers wurde dann durch eine in den Jahren 1885—87 von Heinr. Kiliani ausgeführte Untersuchung festgestellt. Er führte sie durch Anlagerung von Blausäure in die Cyanhydrine über, verseifte diese zu den entsprechenden Oxycarbonsäuren, und erhielt durch energische Reduktion der letzteren aus dem Traubenzucker die normale Heptylsäure, aus Fruchtzucker aber Isoheptylsäure. Hieraus ergab sich für den Traubenzucker die von Fittig angenommene Konstitution, während der Fruchtzucker dadurch als fünfwertiger Ketonalkohol charakterisiert wurde:

$$CH_2.OH[CH.OH]_4.CHO \longrightarrow CH_3[CH_2]_5.COOH$$

Traubenzucker — Norm. Heptylsäure

$$CH_2.OH[CH.OH]_3.CO.CH_2.OH \longrightarrow CH_3[CH_2]_3.\underset{\textstyle COOH}{CH}.CH_3$$

Fruchtzucker — Isoheptylsäure.

Weiter hat dann Emil Fischer, anknüpfend an seine Entdeckung der aromatischen Hydrazine, das Phenylhydrazin auf die Hexosen einwirken lassen. Mit 1 Mol. Phenylhydrazin entstehen so die farblosen Hydrazone. Unerwarteterweise reagierten aber bei Anwendung von überschüssigem Reagens 2 Mol. Phenylhydrazin unter Bildung der ausgezeichnet kristallisierenden, intensiv gelb gefärbten Osazone; und zwar war aus Trauben- und Fruchtzucker dasselbe Osazon entstanden:

$$CH_2.OH[CH.OH]_3.\underset{\textstyle N.NH.C_6H_5}{\overset{}{C}}.CH{:}N.NHC_6H_5$$

Durch Abspaltung von Phenylhydrazin wurde daraus das Oson $CH_2.OH[CH.OH]_3.CO.CHO$ erhalten. Als dieses dann durch Reduktion in eine Hexose zurückverwandelt wurde, erhielt man in beiden Fällen denselben Fruchtzucker. Auf diese Weise war also Traubenzucker in Fruchtzucker ungewandelt worden. Diese Überführung einer Aldose in eine Ketose ist gewiß an sich von großem Interesse; sie hatte aber für die Anwendung des Phenylhydrazins als Reagens auf die einzelnen Zuckerarten den Nachteil, daß man auf diese aus der Natur des erhaltenen Osazons keinen sicheren Schluß ziehen konnte. Trotz dieses Mangels hat sich aber das Phenylhydrazin bei den von Emil Fischer durchgeführten Untersuchungen als ein wertvolles Hilfsmittel bewährt.

Die Synthesen auf dem Zuckergebiete beginnen mit der 1861 von Butlerow gemachten Beobachtung, daß sich Formaldehyd unter dem Einfluß von Kalkwasser in einen Sirup verwandelt, welcher die Zuckerreaktionen zeigte, aber sich nicht vergären ließ. Butlerow nahm an, daß hier eine Polymerisierung erfolgt sei und bezeichnete den erhaltenen Körper als Methylenitan. 1885 hat dann Oskar Loew den Vorgang näher untersucht, er erteilte dem Produkte die Formel $C_6H_{12}O_6$ und nannte es, wegen seiner Bil-

dung aus Formaldehyd, Formose. Der Vorgang war hiernach zu formulieren

$$6CH_2O = C_6H_{12}O_6.$$

Bald darauf, im Jahre 1887, haben Emil Fischer und Jul. Tafel eine Zuckersynthese vom Glycerin aus bewirkt. Dieses wurde in Akrolein übergeführt und daraus durch Aufnahme von Brom das Dibromid $C_3H_4Br_2O$ dargestellt. Durch Einwirkung von Barytwasser entstand dann ein Sirup, aus welchem mittels Phenylhydrazin zwei verschiedene, als α- und β-Akrose bezeichnete Zuckerarten abgeschieden werden konnten. Die α-Akrose erwies sich auch als Bestandteil des Butlerowschen Methylenitans. — Noch auf andere Weise gelangten Emil Fischer und Tafel vom Glycerin aus zu einer Zuckersynthese. Durch vorsichtige Oxydation des Glycerins erhielten sie ein Gemenge von Glycerinaldehyd und Dioxyaceton, welches sich dann weiter durch Aldolkondensation zu einem Akrose-Gemisch polymerisieren ließ:

$$CH_2 . OH . CH . OH . CHO + CH_2 . OH . CO . CH_2 . OH = \\ CH_2 . OH[CH . OH]_3 . CO . CH_2 . OH$$

Die aus dem Gemisch mittels Phenylhydrazin isolierte α-Akrose stimmte in ihren Eigenschaften mit dem Fruchtzucker, nur war sie optisch inaktiv. Sie mußte daher als racemische Verbindung, als d, l-Fructose angesehen werden. In der Tat wurde durch Hefegärung der α-Akrose die l-Fructose, d. i. der gewöhnliche Fruchtzucker verbraucht und es blieb die d-Fructose zurück. Die mit dem natürlichen Fruchtzucker identische l-Fructose wurde schließlich, ebenso wie der Traubenzucker, die d-Glucose, auf einem Umwege erhalten, der auch zu der, in der Natur nicht vorkommenden l-Glucose führte. — Die β-Akrose erwies sich als eine racemische Ketohexose, die d, l-Sorbose.

Diese Untersuchungen haben die Kenntnis der Zuckerarten auch sonst ganz außerordentlich erweitert. Die Zahl der Hexosen wurde durch die Synthesen erheblich vergrößert; außerdem zeigte sich, daß die einfachen Zuckerarten nicht auf Verbindungen mit sechs Kohlenstoffatomen beschränkt sind. 1887 zeigte Kiliani, daß die von Scheibler 1869 entdeckte Arabinose nicht 6, sondern 5 Kohlenstoffatome enthält; sie war wohl der erste Vertreter der Pentosen, Zuckerarten von der Formel $C_5H_{10}O_5$, welche in

ihrem Verhalten — abgesehen von ihrer Nichtvergärbarkeit durch Hefe — den Hexosen gleichen, und in den Pflanzen als Pentosane weit verbreitet sind; so im Holz, Heu, Stroh, Samenschalen, Gummiarten, Seetang. — Andererseits wurden synthetisch auch Zuckerarten mit mehr als sechs Kohlenstoffatomen dargestellt, die Heptosen, Octosen, Nonosen usw.

Im Jahre 1890 gelang Emil Fischer die erste Synthese eines Disaccharids, der Isomaltose durch Einwirkung von Salzsäure auf Traubenzucker. Der künstliche Aufbau des Rohrzuckers, des Milchzuckers und der Maltose ist aber bisher noch nicht geglückt. Ebenso konnte die Stärke noch nicht aus den bei ihrer Hydrolyse entstehenden Zuckerarten wieder aufgebaut werden. Obwohl es keinem Zweifel unterliegen kann, daß diese und ähnliche Synthesen natürlicher Kohlenhydrate schließlich gelingen werden, so ist es doch wenig wahrscheinlich, daß die Lösung dieses Problems in absehbarer Zeit praktische Bedeutung erlangen könnte. Vielmehr ist damit zu rechnen, daß die Versorgung der Menschheit mit diesen, für die Ernährung so wichtigen Stoffen ein Vorrecht der Landwirtschaft bleiben wird.

Auch für die in den Pflanzen weit verbreiteten Glykoside, welche ätherartige Verbindungen der Zuckerarten mit alkoholischen oder phenolartigen Körpern darstellen, hat Emil Fischer eine synthetische Methode aufgefunden. Mittels der mehrwertigen Phenolcarbonsäuren gewann er so Produkte, welche mit den natürlichen Gerbstoffen verwandt sind.

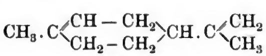
Eine andere Gruppe von Pflanzenstoffen, welche in den letzten Jahrzehnten des vorigen Jahrhunderts eifrige und erfolgreiche Bearbeitung gefunden hat, ist die der Terpene und der Kampferarten. Auf dem Gebiete der Terpene, welche als Bestandteile vieler ätherischer Öle unter den verschiedensten Namen in den Lehrbüchern aufgeführt wurden, herrschte bis in die achtziger Jahre die vollkommenste Verwirrung. Schon ihre große Zahl wirkte geradezu abschreckend, und obwohl für manche von ihnen einzelne wertvolle Beobachtungen vorlagen, so erschien es doch wenig wahrscheinlich, daß alle die aufgeführten Verbindungen wirklich von einander verschieden sind. Die Entscheidung hierüber war aber schwierig, weil die ätherischen Öle meist Gemische einander ähnlicher Kohlenwasserstoffe enthalten, für die man noch keine zuverlässigen Trennungsmethoden besaß.

Es ist das große Verdienst Otto Wallachs, hier Ordnung geschafft zu haben. Er begann seine umfassenden Untersuchungen im Jahre 1884 und hat sie bis in die neueste Zeit fortgesetzt; sie sind in weit über hundert, größtenteils in Liebigs Annalen der Chemie veröffentlichten Abhandlungen niedergelegt. Die erste Aufgabe war die Ausarbeitung von Methoden, welche es ermöglichten, die einzelnen Kohlenwasserstoffe in wohlcharakterisierte kristallinische Verbindungen überzuführen. Solche wurden gefunden in den Tetrabromiden und in den Additionsprodukten der unorganischen Stickstoffverbindungen NOCl, N_2O_3, N_2O_4. Eine große Anzahl ätherischer Öle mußte sorgfältig durchfraktioniert und die einzelnen Bestandteile auf ihr Verhalten zu den verschiedenen Reagentien untersucht werden. Das Ergebnis war, daß es in der Tat viel weniger Vertreter natürlich vorkommender Verbindungen $C_{10}H_{16}$, $C_{10}H_{16}O$, $C_{10}H_{18}O$ gibt, als bis dahin angenommen war.

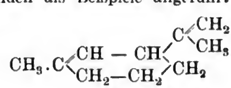
Wallach hat seine Untersuchungen in einem größeren Werke „Terpene und Campher" (Leipzig 1909) zusammengefaßt. Nach ihm haben F. Tiemann, Baeyer, G. Wagner, Semmler, W. H. Perkin jun. u. a. die Kenntnis der Terpene durch ausgezeichnete Arbeiten gefördert. Aus ihren Untersuchungen ergaben sich verschiedene Typen der Terpene. Die erste Gruppe bilden die sogenannten olefinischen Terpene, welche offene Kohlenstoffketten mit drei Doppelbindungen enthalten, z. B. das in verschiedenen ätherischen Ölen enthaltene Myrcen

$$(CH_3)_2 . C : CH . CH_2 . CH_2 . \underset{\overset{\|}{CH_2}}{C} . CH : CH_2$$

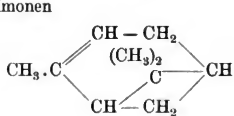
Die meisten Terpene aber erwiesen sich als cyklische Kohlenwasserstoffe, von denen hier nur die folgenden als Beispiele angeführt seien:



Limonen



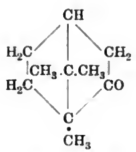
Sylvestren



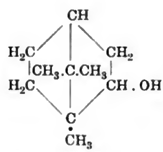
Pinen.

Das Limonen, identisch mit Citren, Hesperiden, Carven, gehört, neben Pinen, zu den am weitesten verbreiteten Terpenen; es wurde aus Pomeranzen-, Zitronen-, Bergamott-, Kümmelöl u. a. abgeschieden. Das Pinen ist der Hauptbestandteil der aus verschiedenen Nadelhölzern gewonnenen Terpentinöle; das Sylvestren findet sich im indischen, schwedischen und russischen Terpentinöl, sowie im Kiefernnadelöl. Wie die obigen Formeln erkennen lassen, steht Limonen in naher Beziehung zu dem gewöhnlichen p-Cymol, Sylvestren und Pinen dagegen zum m-Cymol.

Nicht geringere Mühe verursachte die Erforschung der Kampherarten. Um ihre Aufklärung haben sich, außer Wallach, hauptsächlich Bredt, G. Wagner, Haller, Thorpe, Perkin jun., Aschan, Komppa u. a. verdient gemacht. Für den gewöhnlichen Japan-Kampfer hat Bredt 1892 die Formel I aufgestellt, welche 1903 von Komppa durch Synthese bestätigt wurde. Das Borneol, $C_{10}H_{18}O$ steht zum Japankampfer, $C_{10}H_{16}O$ im Verhältnis eines sekundären Alkohols zu dem entsprechenden Keton, woraus sich für dasselbe die Formel II ergab:

I 

Japankampfer

II 

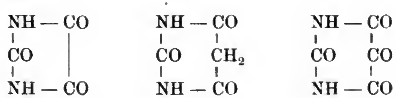
Borneol.

In der Tat läßt sich Borneol durch Oxydation in Kampfer überführen. — Seit einiger Zeit stellt man auch künstlichen Kampfer dar aus Pinen (Terpentinöl); dafür gibt es verschiedene Verfahren, z. B. über Pinenchlorid, $C_{10}H_{17}Cl$ und Isoborneol.

Bekanntlich gibt es auch Terpene von höherem Molekulargewichte, Sesquiterpene, $C_{15}H_{24}$, Diterpene, $C_{20}H_{32}$, Polyterpene, $(C_5H_8)x$. Zu letzteren gehört auch der Kautschuk, dessen Molekulargewicht unbekannt ist. Er ist in jüngster

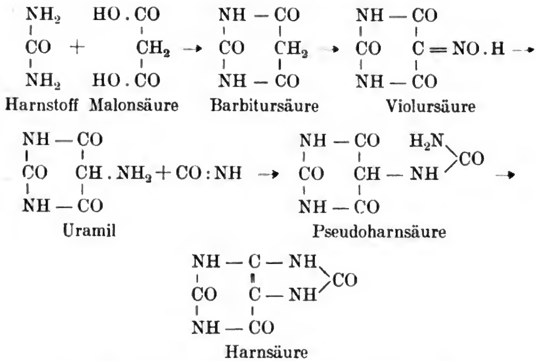
Zeit aus dem Isopren, einem Hemiterpen C_5H_8 künstlich dargestellt worden, worüber später zu berichten ist.

Wichtige Untersuchungen wurden über die Harnsäuregruppe ausgeführt, welche zur Aufklärung und Synthese ihrer Glieder geführt haben. Wie schon erwähnt, hatten Liebig und Wöhler in den dreißiger Jahren des vorigen Jahrhunderts eine Reihe von Abbauprodukten der Harnsäure dargestellt: Parabansäure, Alloxan etc. 1863—64 hat dann Baeyer die Konstitution dieser Körper als Ureide zweibasischer Säuren festgestellt:

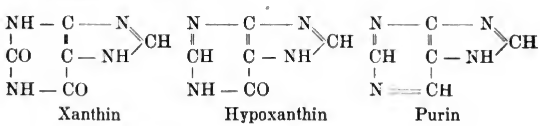


Parabansäure Barbitursäure Alloxan.

Im Jahre 1875 stellte Medicus diejenige Formel der Harnsäure auf, welche sich später als richtig erwies, ohne allerdings dafür entscheidende Gründe anführen zu können. — Die erste Synthese der Harnsäure gelang 1882 Horbaczewski durch Zusammenschmelzen von Harnstoff mit Glykokoll, aber die Ausbeute war eine sehr geringe und man konnte daraus keinen Schluß auf die Konstitution ziehen. Theoretisch wichtiger und klarer war eine von Robert Behrend und Roosen im Jahre 1888 ausgeführte Synthese, bei der sie von Harnstoff und Acetessigester ausgingen. Am durchsichtigsten ist aber der Weg, den Baeyer im Jahre 1863 einschlug, dessen letztes Ziel aber erst 1895 Emil Fischer erreichte. Baeyer ging von der durch Vereinigung von Harnstoff und Malonsäure entstehenden Barbitursäure aus, welche, ebenso wie die Malonsäure, mit salpetriger Säure ein Oximidoverbindung (Violursäure) gibt. Diese reduzierte er zu Aminobarbitursäure (Uramil), welches mit cyansaurem Kalium eine Harnstoffsynthese eingeht unter Bildung von Pseudoharnsäure. Nun bedurfte es nur noch der Abspaltung von 1 Mol. Wasser, welche Emil Fischer durch Schmelzen mit Oxalsäure oder Kochen mit Salzsäure herbeiführte. Die folgenden Formeln mögen das erläutern:



An die Harnsäure schließen sich die sogenannten Nukleinbasen, das Xanthin und Hypoxanthin an, welche als Reduktionsprodukte der Harnsäure betrachtet werden können. Ihre Methylderivate sind das Theobromin der Kakaobohnen und das in den Kaffeebohnen und den Teeblättern enthaltene Coffein. Als letztes Reduktionsprodukt der Harnsäure und Muttersubstanz der ganzen Gruppe erkannte Emil Fischer das zunächst hypothetische, aber 1898 von ihm durch indirekte Reduktion der Harnsäure dargestellte Purin:



Im Jahre 1845 hatte Nicolaus Zinin das Benzidin durch Reduktion von Azobenzol mittels Schwefelammonium erhalten, und 1863 zeigte A. W. Hofmann, daß dabei zunächst Hydrazobenzol entsteht, welches dann durch Mineralsäuren in das isomere Benzidin umgelagert wird. Später fand E. Noelting als Nebenprodukte der Benzidinbildung die isomeren Basen Diphenylin (o-p-Diaminobiphenyl) und o-Aminodi-

phenylamin. Die Bildung des letzteren Körpers erfolgt im Sinne der Gleichung

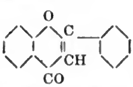
$$C_6H_5 . NH . NH . C_6H_5 \longrightarrow C_6H_5 . NH . C_6H_4 . NH_2.$$

Kurz vorher, im Jahre 1892, hatten fast gleichzeitig P. Jacobson, O. N. Witt und E. Täuber bei substituierten Hydrazobenzolen einen entsprechenden Verlauf der Reaktion beobachtet, z. B.:

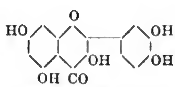
$$C_6H_5 . NH . NH . C_6H_4 . OC_2H_5 \longrightarrow C_6H_5 . NH . C_6H_3 . OC_2H_5 . NH_2.$$

Da hierbei die Benzidinumlagerung gewissermaßen auf halbem Wege stehen geblieben war, so wurde der Vorgang als „Semidinumlagerung" und die dadurch gebildeten Basen als „Semidinbasen" bezeichnet. Die Bedingungen und der Erfolg dieser Umsetzungen sind besonders von P. Jacobson sehr eingehend studiert worden.

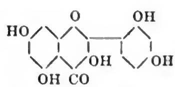
Die gelben Pflanzenfarbstoffe waren in den 90er Jahren des vorigen Jahrhunderts Gegenstand besonders erfolgreicher Untersuchungen durch St. v. Kostanecki (1860—1910) und seine Schüler. Aus dem Gelbholz und der Quercitronrinde hatte schon 1830 Chevreul das Morin und Quercitrin isoliert; letzteres erwies sich als ein Glykosid, aus dem sich das zuckerfreie Quercetin abspalten ließ. — In den 50er Jahren studierte H. Hlasiwetz besonders das Verhalten dieser Körper gegen schmelzendes Kali, wodurch aus Quercetin als hauptsächlichste Endprodukte Phloroglucin und Protokatechusäure erhalten wurden. Ihm folgten J. Herzig, A. G. Perkin u. a. — Die Arbeiten v. Kostaneckis führten dazu, diese und noch andere gelbe Pflanzenfarbstoffe auf eine Muttersubstanz $C_{15}H_{10}O_2$ zu beziehen, welche den Namen Flavon erhielt. Als Beispiele seien hier nur angeführt:



Flavon $C_{15}H_{10}O_2$



Quercetin $C_{15}H_{10}O_7$



Morin $C_{15}H_{10}O_7$.

Gegenstand lebhafter Erörterung war in neuerer Zeit die Konstitution der aromatischen Diazokörper. Kekulé

hatte für die Diazobenzolsalze die Formel $C_6H_5 . N = N . Ac$ aufgestellt. Demgegenüber vertrat Christ. W. Blomstrand in seinem 1869 erschienenen Werke „Die Chemie der Jetztzeit“ die Ansicht, daß das eine der beiden Stickstoffatome fünfwertig und der Säurerest an dieses gebunden sei. Bald darauf, offenbar ohne Kenntnis der Äußerung Blomstrands, haben Adolf Strecker (1871) und Emil Erlenmeyer (1874) dieselbe Ansicht geltend gemacht. Sie erteilten den Diazobenzolsalzen die Formel

$$\begin{array}{c} C_6H_5 . \underset{|||}{N} . Ac \\ N \end{array}$$

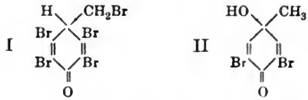
Diese Auffassung ist lange wenig beachtet worden, man hielt ziemlich allgemein an der Formel Kekulés fest, welche manche Reaktionen der Diazoverbindungen, z. B. ihre Kuppelung zu Azofarbstoffen, besser zu erklären schien.

Im Jahre 1894 entdeckten nahezu gleichzeitig C. Schraube und C. Schmidt einerseits und E. Bamberger andrerseits die i-Diazokörper. Dies wurde zum Ausgangspunkte einer leidenschaftlichen mehrjährigen Diskussion zwischen Bamberger und Hantzsch über die Konstitution der Diazoverbindungen. Schließlich hat sich die Auffassung von Blomstrand, Strecker und Erlenmeyer allgemeine Geltung verschafft, wonach die normalen Diazoverbindungen jetzt als Diazoniumsalze bezeichnet werden. Die Metallsalze der i-Diazokörper existieren in zwei isomeren Formen, welche im Sinne der Hantzsch-Wernerschen Theorie als stereoisomere Syn- und Antiformen aufgefaßt werden:

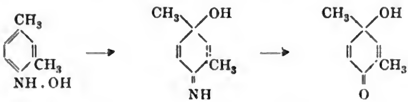
$$\begin{array}{c} C_6H_5 . N \\ \| \\ KO . N \end{array} \quad \text{und} \quad \begin{array}{c} C_6H_5 . N \\ \| \\ N . OK. \end{array}$$

Sehr merkwürdige neue Klassen von Verbindungen wurden 1895 von Th. Zincke und von K. Auwers im Laufe ihrer umfassenden Untersuchungen über die Einwirkung von Halogenen auf Phenole entdeckt. Sie wurden als Pseudophenole und Chinole bezeichnet. Die ersteren haben die Zusammensetzung halogenierter Phenole, unterscheiden sich aber von solchen durch ihre Unlöslichkeit in Alkali und werden deshalb im Sinne der Formel I

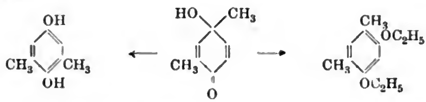
als Ketone aufgefaßt; die Chinole entsprechen beispielsweise der Formel II:



Die Darstellung halogenfreier Chinole gelang E. Bamberger im Jahre 1900 durch Umlagerung arylierter Hydroxylamine, z. B.:



Die Chinole erfahren bei Einwirkung wässeriger oder alkoholischer Schwefelsäure sehr merkwürdige Atomverschiebungen, bei welchen die hydroaromatischen Verbindungen wieder in echte Benzolderivate übergehen:



Eine interessante Synthese aromatischer Aldehyde wurde von L. Gattermann im Jahre 1897 bekannt gegeben; sie besteht in der Einwirkung von Kohlenoxyd und Salzsäuregas auf Benzolkohlenwasserstoffe in Gegenwart von Aluminiumchlorid und Kupferchlorür, z. B.:

$$C_6H_5 . CH_3 + CO + HCl = HCl + C_6H_4 . CH_3 . CHO.$$

o- und p-Oxyaldehyde der Benzolreihe erhielt 1876 K. Reimer durch Einwirkung von Chloroform und Alkali auf Phenole. Die Reaktion wurde besonders von Tiemann und seinen Schülern eingehend studiert und wird daher gewöhnlich als Reimer-Tiemannsche Reaktion bezeichnet. — Durch Einwirkung von wasserfreier Blausäure auf Phenole in Gegenwart von Aluminiumchlorid erhielt 1898 Gattermann gleichfalls Oxyaldehyde.

Im Jahre 1897 machte Eduard Buchner die wichtige Entdeckung der zellfreien Gärung. Er zeigte, daß die alkoholische Gärung nicht eine direkte Wirkung der lebenden Hefezelle ist, sondern daß sie durch ein von dieser erzeugtes Enzym „Zymase“ hervorgerufen wird. Buchner zerstörte die Hefezellen durch Reibung und gewann daraus einen „Preßsaft“, durch den Zuckerlösungen in Gärung versetzt werden konnten. Danach ist die Gärung nicht, wie Pasteur annahm, eine direkte Funktion der lebenden Zelle; diese liefert nur das Ferment, durch welches die Spaltung des Zuckers in Alkohol und Kohlensäure herbeigeführt wird. — Über den Verlauf der Alkoholgärung glaubten E. Buchner und J. Meisenheimer 1904 den Beweis geliefert zu haben, daß dabei Milchsäure als Zwischenprodukt auftritt; sie sind aber später von dieser Ansicht zurückgekommen. Dagegen haben kürzlich C. Neuberg und E. Reinfurth die intermediäre Bildung von Acetaldehyd nachgewiesen. Auch Brenztraubensäure scheint ein Zwischenprodukt der Alkoholgärung zu sein. — Die Nebenprodukte der Alkoholgärung, Fuselöle und Bernsteinsäure, sind, wie F. Ehrlich fand, nicht Spaltungsprodukte des Zuckers, sondern sie entstehen aus den durch Abbau des Hefeeiweiß gebildeten Aminosäuren.

Vielfache Studien wurden den katalytischen Vorgängen gewidmet, welche in der neuesten Zeit ein erhöhtes Interesse gewonnen haben. Unter den katalytischen Erscheinungen ist wohl am längsten bekannt die Entzündung des Wasserstoffs durch Berührung mit Platinschwamm, welche Doebereiner zur Konstruktion des nach ihm benannten Feuerzeugs geführt hat. Im Laufe der Zeit lernte man eine beträchtliche Anzahl weiterer Vorgänge dieser Art kennen: die Bildung und Verseifung der Ester und die Invertierung des Rohrzuckers durch Säuren; ferner ist zu nennen der Bleikammerprozeß, bei dem die Stickoxyde als Katalysator wirken, das Deacon-Verfahren der Chlorbereitung, das Schwefelsäure-Kontaktverfahren und viele andere. Durch Versuche von Dixon (1884) und Baker (1894) wurde erwiesen, daß viele Gasreaktionen, wie die Verbrennung von Kohlenoxyd, die Vereinigung von Chlorwasserstoff und Ammoniak, und ebenso umgekehrt die Dissoziation des Salmiaks bei völliger Abwesenheit von Wasserdampf ausbleiben. Bei ihnen wirkt also der Wasserdampf als Katalysator.

Der Ausdruck **Katalyse** für solche Vorgänge wurde von **Berzelius** eingeführt. Bei näherer Erforschung kam man zu der Erkenntnis, daß der Katalysator nicht etwa Reaktionen herbeiführt, die ohne ihn gar nicht stattfinden würden, sondern daß er nur ihren Verlauf mehr oder weniger beschleunigt. Das kann allerdings so weit gehen, daß eine unmerklich kleine Reaktionsgeschwindigkeit bis zur Wahrnehmbarkeit gesteigert wird. — Es gibt aber auch katalytische Reaktions-Verzögerungen. So wird der Zerfall des Wasserstoffsuperoxyds, den Platin beschleunigt, durch Säuren, Chlornatrium, Harnstoff, Phenacetin auffallend verlangsamt. Man unterscheidet daher **positive** und **negative Katalysatoren.**

Eine allgemeine Theorie der katalytischen Erscheinungen konnte noch nicht gegeben werden. Bei manchen wurde die Bildung von Zwischenprodukten nachgewiesen, wofür der Bleikammerprozeß und die Ätherbildung klassische Beispiele sind; meist war aber ein solcher Nachweis nicht zu führen. Ausgezeichnete Katalysatoren sind die **kolloidalen Metall-Lösungen**, deren Wirkungen besonders von G. **Bredig** eingehend studiert wurden. Eine **kolloidale Platinlösung** steigert z. B. den Zerfall des Wasserstoffsuperoxyds in Wasser und Sauerstoff zu stürmischer Heftigkeit und ist noch bei einer Verdünnung von 1 g Platin in 300 000 l merkbar. **Bredig** verglich diese Wirkung mit der organischer Fermente und bezeichnete das Platinsol als ein **anorganisches Ferment.** Die Ähnlichkeit zeigte sich auch darin, daß die katalytische Wirkung durch Stoffe, die dem Organismus gegenüber als starke Gifte auftreten, wie Schwefelwasserstoff, Blausäure u. a., vernichtet wird. Diese Stoffe werden daher auch geradezu als **Katalysatorgifte** bezeichnet.

Die Wirkung organischer Fermente wurde wohl zuerst an den Gärungserscheinungen, an den Spaltungen der Glykoside, an der Verzuckerung der Stärke und ähnlichen Vorgängen erkannt. Heute wissen wir, daß katalytische Vorgänge im Organismus sich überall vollziehen und im Lebensprozesse eine höchst wichtige Rolle spielen. Dahin gehört die Spaltung der Eiweißkörper und der Fette, sowie deren Wiederaufbau und zahllose andere Vorgänge, ohne die das organische Leben gar nicht möglich wäre. Die dabei wirksamen Katalysatoren werden jetzt als **Enzyme** bezeichnet.

Ein anderer Gegenstand fleißiger Bearbeitung war die sogenannte Autoxydation. Der bei hoher Temperatur so reaktionsfähige Sauerstoff verhält sich bei gewöhnlicher Temperatur gegen die meisten Körper auffallend inaktiv. Körper, die sich schon bei gewöhnlicher Temperatur mehr oder weniger energisch oxydieren, wie die Alkalimetalle und andere Metalle im fein zerteilten Zustande, Phosphor, hydroschwefligsaure Salze, Aldehyde, organische Phosphor-, Arsen- und Zinkverbindungen etc., bezeichnet man als autoxydabel. Man machte nun die merkwürdige Erfahrung, daß diese Körper auch andern, für sich durch gasförmigen Sauerstoff nicht oxydierbaren Körpern durch ihre Anwesenheit die Verbindung mit Sauerstoff ermöglichen, sie „aktivieren". Solche Vorgänge wurden schon von Schönbein, Clausius, Hoppe-Seyler, Baumann und besonders eingehend von Moritz Traube untersucht. Traube zeigte, daß bei der Autoxydation in Gegenwart von Wasser Wasserstoffsuperoxyd entsteht, welches dann weiter oxydierend wirkt. 1896 und 1897 fanden dann van't Hoff und Jorissen, daß bei solchen Vorgängen der autoxydable und der durch dessen Vermittelung oxydierte Körper gleich viel Sauerstoff aufnehmen. Nach neueren Untersuchungen von Engler und Wild beruhen diese Erscheinungen darauf, daß der Autoxydator sich mit halb aufgespaltenen Sauerstoffmolekeln -O-O- zu Superoxyden vom Typus des Wasserstoffsuperoxyd, R-O-O-R vereinigt und dann die Hälfte des von ihm aufgenommenen Sauerstoffs an den andern Körper abgibt. — Die Autoxydation wird durch Einwirkung des Lichtes sehr beschleunigt, womit wahrscheinlich das Ausbleichen der Farbstoffe zusammenhängt. — Beispiele dieser Vorgänge sind die Bildung von salpetriger Säure beim Schütteln von Ammoniakwasser mit Luft in Gegenwart des autoxydablen metallischen Kupfers, die Übertragung von Sauerstoff auf Benzol unter Bildung von Phenol durch Palladiumwasserstoff und viele andere.

Charles Friedel wurde am 12. März 1832 in Straßburg geboren. Im Jahre 1849 erhielt er das Diplom eines Bachelier ès lettres, 1850 das eines Bachelier ès sciences physiques. 1852 ging er nach Paris, wo er schon 1853 das Diplom als Bachelier ès sciences mathématiques erhielt. 1854 erwarb er an der Sorbonne den Grad eines Licencié ès sciences mathématiques und 1855 den eines Licencié ès sciences physiques. Wenn manchmal behauptet wird, wir examinierten in Deutschland mehr als nötig ist, so zeigt das Beispiel des

fünfmaligen Kandidaten Friedel, daß uns die Franzosen hierin noch weit überlegen sind.

Friedel hat sich zuerst hauptsächlich der Mineralogie gewidmet und wandte sich erst später, als Schüler von Wurtz, der Chemie zu. So wurde er 1856 Konservator an der Mineraliensammlung der Ecole des Mines, 1871 wurde er, als Nachfolger von Des Cloiseaux Maître des Conférences an der Ecole normale, 1876 Professor der Mineralogie an der Sorbonne. 1884 erhielt er, nach Wurtz' Tode, den Lehrstuhl der organischen Chemie, gleichfalls an der Sorbonne. — Am 20. April 1899 ist er infolge eines Anfalles von Herzschwäche gestorben.

Friedels größere Arbeiten beginnen mit seinen grundlegenden Untersuchungen über die Ketone. Er betrachtete sie als Verbindungen der Säureradikale mit den Alkoholradikalen vom Typus Wasserstoff, z. B. Aceton:

$$\left.\begin{matrix} C_2H_3O \\ CH_3 \end{matrix}\right\}$$

und bewies die Richtigkeit dieser Ansicht. Durch Reduktion des Acetons erhielt er 1862 den sekundären Propylalkohol, den ersten Vertreter der sekundären Alkohole. Gleichzeitig gewann er auch das Pinakon und das aus diesem unter Wasserabspaltung und Umlagerung entstehende, schon früher von Fittig entdeckte Pinakolin. — Friedel führte gemeinsam mit Crafts und Ladenburg wichtige Untersuchungen über organische Siliciumverbindungen aus. Diese zeigten in der Zusammensetzung Analogie mit den einfachen Kohlenstoffverbindungen, aber ein ganz anderes chemisches Verhalten. Von besonderem Interesse war der Nachweis, daß das Silicium, ebenso wie der Kohlenstoff, sich mit sich selbst verbinden kann; die meisten dieser Verbindungen sind aber sehr unbeständig. — Diese Arbeiten waren auch von entscheidender Bedeutung für das Atomgewicht des Siliciums. Damals war es zweifelhaft, ob dem Kieselsäureanhydrid die Formel SiO_2 oder SiO_3 zu erteilen ist; aus Friedels Untersuchungen ergab sich bestimmt die Richtigkeit der ersten Formel und somit das Atomgewicht $Si = 28$. — Auf organisch-chemischem Gebiete ist noch die Elementarsynthese des Glycerins zu erwähnen und vor allem die Friedel-Craftssche Reaktion zur Synthese der Benzolhomologen mittels Aluminium-

chlorid. — Im übrigen hat Friedel, getreu seiner ersten Neigung, auch eine Anzahl mineralogischer und kristallographischer Untersuchungen ausgeführt, in deren Verlauf er eine ganze Reihe natürlicher Mineralien synthetisch darstellte, z. B. Rutil, Quarz, Tridymit, verschiedene Feldspate etc. — Seine letzte chemische Untersuchung betraf Gräberfunde in Abydos. Aus dem Fett der Leichen war das Glycerin offenbar durch langsame Oxydation so gut wie vollständig verschwunden und es waren nur die Fettsäuren, Stearin- und Palmitinsäure, übrig geblieben. Gleichzeitig fanden sich Azelain- und Pimelinsäure, die jedenfalls durch Oxydation der Fettsäuren entstanden waren. — Bekanntlich besteht das sogenannte Leichenwachs wesentlich aus freier Palmitinsäure.

Friedel war auch literarisch tätig. Eine Zeitlang redigierte er das Bulletin de la société chimique; dann war er ein eifriger Mitarbeiter von Wurtz' großem Dictionnaire de Chimie. Im Jahre 1899 gründete er die Revue générale de Chimie pure et appliquée, welche aber schon in der fünften Nummer den Tod ihres Gründers melden mußte.

Wilhelm Lossen wurde am 8. Mai 1838 zu Kreuznach als Sohn eines Arztes geboren. Er studierte in Gießen unter Will und Kopp, in Göttingen unter Wöhler. 1862 promovierte er und wurde dann Assistent von Weltzien in Heidelberg, darauf 1864 in gleicher Eigenschaft bei Heintz in Halle. Seine Absicht, sich hier zu habilitieren, mußte er als Katholik aufgeben, da statutengemäß dort zu jener Zeit nur evangelische Dozenten zugelassen wurden. Er ging nun nach Heidelberg, wo die Habilitation 1866 erfolgte. 1870 wurde er daselbst außerordentlicher Professor und 1871 ordentlicher Professor in Königsberg. Im Jahre 1904 nötigte ihn zunehmende Schwerhörigkeit zum Rücktritte, worauf er nach Heidelberg übersiedelte und hier noch zwei glückliche Jahre verbrachte. Am 29. Oktober 1906 ist er ganz plötzlich gestorben.

Lossens erste Veröffentlichung hatte das Atropin zum Gegenstand, insbesondere dessen Abbauprodukte, Tropasäure, Atropa- und Isatropasäure. Daran schlossen sich Arbeiten über das Cocain. — Seine wichtigste Entdeckung war aber die des Hydroxylamins, an welche sich umfassende Untersuchungen über die durch ihre Isomerieverhältnisse so merkwürdigen Hydroxamsäuren anschlossen. — Lossen hat sich auch eingehend

an theoretischen Diskussionen beteiligt; den stereochemischen Anschauungen gegenüber nahm er einen skeptischen Standpunkt ein.

Otto Wallach, geboren den 27. März 1847 zu Königsberg i. Pr., promovierte 1869 in Göttingen, wurde 1873 Privatdozent in Bonn, 1876 daselbst außerordentlicher Professor an der Universität Bonn, wo er zugleich Kekulés Assistent war. 1889 wurde er, als Nachfolger Victor Meyers, nach Göttingen berufen. — Wallach ist eine stille Gelehrtennatur, ein feinfühlender und warm empfindender Mensch. Seit 1915 lebt er im Ruhestand, verehrt und geliebt von seinen zahlreichen Schülern und Freunden. — Wallachs Arbeitsgebiet ist die organische Chemie. Seine bahnbrechenden, mit mustergültiger Sorgfalt durchgeführten Untersuchungen über die Terpene brachten ihm 1910 den Nobelpreis ein.

Henri Moissan wurde am 28. September 1852 als Sohn eines kleinen Beamten zu Paris geboren. Die Familie stammte aus Toulouse, und Moissan zeigte in der äußeren Erscheinung, wie in seinem lebhaften Temperament ganz den Typus des Südfranzosen. 1864 siedelte die Familie nach Meaux im Départ. Seine et Marne über. Schon auf der Schule zeigte Moissan großes Interesse für die Chemie. Um sich von ihr nicht ganz zu trennen und zugleich möglichst bald sein Brot zu verdienen, trat er 1870 als Lehrling in eine Drogerie ein, gab diese Tätigkeit aber bald wieder auf und begann 1872 das Studium der Chemie unter Frémy; seinen Unterhalt erwarb er durch Stundengeben. 1874 bestand er das Baccalaureat und 1877 wurde er Licencié ès Sciences. — Neben den chemischen Studien verfolgte er mit Interesse die Erscheinungen der bildenden Künste, der schönen Literatur und die Ergebnisse der historischen Forschung. Auch versuchte er sich selbst literarisch und verfaßte ein Drama, das beinahe aufgeführt wurde. Wenn aber später die Rede darauf kam, pflegte er lächelnd zu sagen: „Je croix que j'ai mieux fait de faire de la chimie.“ — 1879 bestand er die Prüfung als Pharmacien de 1ère classe, und in demselben Jahre wurde er Maître de conférences et Chef des travaux pratiques de chimie an der Ecole supérieure de pharmacie. 1880 promovierte er zum Docteur ès Sciences physiques. — Seine 1882 geschlossene sehr glückliche Ehe brachte ihm auch die materielle Unabhängigkeit, da ihm der Schwiegervater den Rat gab, sich ohne jede Rücksicht auf Gelderwerb ganz wissenschaftlicher Arbeit hinzugeben — ein idealer Schwiegervater! — 13 Jahre lang, bis 1899 war Moissan Pro-

fessor der Toxikologie an der Ecole de pharmacie; dann wurde er daselbst Professeur de chimie minérale. Das Laboratorium, in dem damals eine ganz internationale Gesellschaft arbeitete, war äußerst primitiv. Abzüge gab es fast gar nicht, die Wasserturbine war ein unbekanntes Ding, das französische Glas gegen chemische Einwirkungen sehr empfindlich. Aber das Arbeiten war eine wahre Freude: Moissan pflegte zu sagen: „Une expérience réussit toujours", und in der Tat ging beinah alles was in Angriff genommen wurde. Dabei hielt Moissan auf peinlichste Sauberkeit. Als er eines Tages auf dem Boden einige Tropfen Wasser sah, die aus einer Spritzflasche geflossen waren, fragte er: „Qui a fait cela?" — Im Jahre 1900 wurde er Professor an der Faculté des Sciences in Paris; aber es war ihm nur noch eine kurze Zeit des Schaffens vergönnt. Am 6. Februar 1907, nachdem ihm noch kurz vorher der Nobelpreis verliehen worden war, stellte sich eine heftige Blinddarm-Entzündung ein, der er nach überstandener Operation zum Opfer fiel. Eine schlimme Herzschwäche hat diesem sonnigen Leben am 20. Februar 1907 ein allzu frühes Ende bereitet. Unter Herzstörungen litt er in den letzten Jahren seines Lebens schon öfter. Er hatte bei seinen Arbeiten, wie er später selbst einsah, zu wenig Rücksicht auf seine Gesundheit genommen. „Le fluor aura raccourci ma vie de dix ans" sagte er gelegentlich.

Die erste wissenschaftliche Arbeit, die Moissan gemeinsam mit seinem Lehrer, dem Pflanzenphysiologen Dehérain ausführte, betraf den Atmungsprozeß der Pflanzen. Bald aber wurde sein eigentliches Arbeitsgebiet die anorganische Chemie, die er durch eine erstaunliche Menge der wichtigsten Arbeiten bereichert hat. Unter diesen ist den Chemikern wohl am bekanntesten die vor ihm vielfach vergeblich erstrebte Darstellung des freien Fluor, die ihm 1886 gelungen ist. Im Zusammenhang damit stand die Darstellung zahlreicher Fluorverbindungen; durch seine Entdeckung des gasförmigen Schwefelhexafluorid wurde, wie wir sahen, die Sechswertigkeit des Schwefels endgültig bestätigt. — Von anderen, von ihm entdeckten Fluorverbindungen erwähne ich nur noch die gleichfalls gasförmigen Körper, das Phosphortrifluorid PF_3 und Phosphoroxyfluorid POF_3. — Wichtige Arbeiten führte er ferner mit dem von ihm konstruierten elektrischen Ofen aus. Mit diesem Hilfsmittel ausgerüstet gelang ihm im Jahre 1893 die künstliche Darstellung des Dia-

manten. Die Ausbeuten nach seinem Verfahren waren freilich sehr gering, und die erhaltenen, meist schwarzen Diamanten, winzig klein. — Ferner stellte er eine große Anzahl von Carbiden dar, von denen ich hier nur das Calciumcarbid nenne, welches freilich Wöhler schon 1862 aus Zinkcalcium und Kohle erhalten hatte; Moissan stellte es im elektrischen Ofen direkt aus Kalk und Kohle dar, wodurch erst seine Fabrikation im Großen ermöglicht wurde. — Die Hydride des Calciums, Natriums, Kaliums, Rubidiums, Cäsiums erhielt er durch Einwirkung von Wasserstoff auf diese Metalle; sie glichen eher Salzen als Legierungen und leiteten den elektrischen Strom nicht.[64a]) — Den früher schon bekannten Ammoniumderivaten des Kaliums und Natriums fügte er diejenigen des Lithiums, Calciums, Rubidiums und Cäsiums hinzu.

In seinen letzten Lebensjahren widmete Moissan den größten Teil seiner Zeit der Herausgabe seines „Traité de Chimie minérale". Er hat das fünfbändige Werk gemeinsam mit seinen Mitarbeitern, meist eigenen Schülern, in zwei Jahren fertig gestellt.[65])

Emil Fischer, geboren den 9. Oktober 1852 zu Euskirchen (Rheinprovinz), studierte 1871—74 in Bonn und Straßburg, promovierte 1874 mit einer Arbeit über Fluorescein und Orcinphthalein, wurde im gleichen Jahre Baeyers Assistent in München, habilitierte sich daselbst 1878, wurde 1879 außerordentlicher Professor und Leiter der analytischen Abteilung des münchener Laboratoriums, 1882 ordentlicher Professor in Erlangen, 1885 in Würzburg, 1892 in Berlin als Nachfolger Hofmanns. Vor einigen Jahren wurde er zum wirklichen Geheimrat mit dem Titel „Excellenz" ernannt. 1902 erhielt er den Nobelpreis. — Am 15. Juli 1919 ist er nach kurzer Krankheit gestorben.

Emil Fischers bahnbrechende Arbeiten: seine Entdeckung der aromatischen Hydrazine, die gemeinsam mit seinem Vetter Otto Fischer ausgeführten Untersuchungen über die Farbstoffe der Rosanilingruppe, seine Synthese der Harnsäure und die Aufklärung der ganzen Puringruppe, vor allem aber seine großartige Durchforschung der

---

[64a]) Vergl. aber W. Nernst, Ztschr. f. Elektrochem., **26**, 323 [1920].

[65]) Einen schönen Nachruf widmete ihm sein Schüler Alfr. Stock in den Berichten der Deutsch. chem. Gesellsch., **40**, 5099 [1907].

Zuckergruppe wurden schon gewürdigt. Die stereochemischen Verhältnisse dieser Gruppe wurden durch seine Arbeiten weitgehend geklärt. Im Zusammenhang damit stehen auch seine wichtigen Untersuchungen über die Fermente.

1899 veröffentlichte er die ersten Studien über Eiweißstoffe und Polypeptide. Durch diese Arbeiten ist er in das schwierigste Gebiet der biologischen Chemie eingedrungen und hat die Synthese und die vollständige Aufklärung der Eiweißkörper zwar noch nicht erreicht, aber doch die Wege dazu gewiesen. — In den letzten Jahren hat er seine Aufmerksamkeit den Gerb- und Flechtenstoffen zugewendet, und auch die Chemie dieser merkwürdigen Stoffe in ganz neue Bahnen geleitet. Durch Kondensation mehrerer Molekeln von Phenolcarbonsäuren erhielt er Verbindungen, die er als Depside bezeichnet hat (von δέψειν, gerben).

Wie man sieht, haben seine Arbeiten mehr und mehr einen physiologisch-chemischen Charakter angenommen, und er hat es ausgesprochen, daß es in Zukunft Hauptaufgabe der organisch-chemischen Forschung sein wird, die Vorbedingungen für eine tiefere Kenntnis der Lebensprozesse zu schaffen. Er hat selbst ein großes Stück Arbeit in dieser Richtung geleistet.

Emil Fischer war ein geborener Rheinländer und in seinem lebhaften Naturell ein typischer Vertreter dieses liebenswürdigen deutschen Stammes. Auch seine rheinische Mundart hat er nicht verleugnet. Seine Rede, obwohl immer streng sachlich und ohne rhetorisches Pathos, machte stets den tiefsten Eindruck. Seine berliner Stellung brachte es mit sich, daß er neben der Tätigkeit des Lehrers und Forschers zu tausend Fragen als Ratgeber herangezogen wurde, und er hat auf allen Gebieten, die nur irgend mit der Chemie in Beziehung stehen, den größten Einfluß geübt. Während des Krieges stellte er sein Wissen und Können in den Dienst des Vaterlandes; besonders für die Sicherstellung der Ernährung und die Verwertung der Kohlenschätze hat er Großes geleistet. Sein vorzeitiger Tod ist ein unersetzlicher Verlust für die Wissenschaft und für das Vaterland.

Fortentwickelung der Stereochemie.

Im Jahre 1883 untersuchte Victor Meyer die Einwirkung von Hydroxylamin auf Benzil in der Absicht, dessen damals noch nicht bestimmt erkannte Natur als Diketon sicher zu stellen. Es wurde zuerst ein Monoxim erhalten, bald darauf gelang es aber auch, einen zweiten Hydraxylaminrest einzuführen. Noch in demselben Jahre fand dann Heinrich Goldschmidt, daß unter abgeänderten Bedingungen ein isomeres, niedriger schmelzendes β-Benzildioxim entsteht, und daß es aus der höher schmelzenden α-Verbindung durch Erhitzen mit Alkohol auf 180° erhalten werden kann. Dieser unerwartete Befund veranlaßte Victor Meyer gemeinsam mit K. Auwers zu einer umfassenden Untersuchung, in welcher zunächst festgestellt wurde, daß beide Oxime monomolekular und strukturgleich sind. Da sich von beiden Oximen zwei Reihen gleichfalls untereinander verschiedener Derivate darstellen ließen, so war auch phpysikalische Isomerie ausgeschlossen, und es wurde daher Raumisomerie angenommen. Daraus wurde geschlossen, daß unter Umständen auch bei einfacher Kohlenstoffbindung die freie Achsendrehung aufgehoben sein könne, was sich aber später nicht bestätigt hat. Die eingehende stereochemische Betrachtung führte dann weiter zu dem Schlusse, daß es noch ein drittes Benzildioxim geben müsse, dessen Entdeckung denn auch nicht lange auf sich warten ließ.

Inzwischen war von Ernst Beckmann ein zweites Oxim des Benzaldehyds aufgefunden worden. Zur Erklärung dieser merkwürdigen Isomerien stellten im Jahre 1890 Hantzsch und Werner die nach ihnen benannte Theorie auf. Nach dieser beruht die Isomerie der Oxime auf derselben Ursache wie die durch die Äthylenbindung hervorgerufene z. B. der Fumar- und Maleinsäure. Die beiden Benzaldoxime wurden als Syn- und Antiverbindung unterschieden, und die Entscheidung, welchem der beiden Isomeren die Syn- und welchem

die Antikonfiguration zukommt, ließ sich daraus ableiten, daß die Synform I unter Abspaltung von Wasser leichter und glatter in Benzonitril übergeht als die Antiform II:

$$\text{I}\quad \begin{array}{c} C_6H_5\,.\,CH \\ \| \\ N\,.\,OH \end{array} \; - H_2O = \begin{array}{c} C_6H_5\,.\,C \\ ||| \\ N \end{array} \qquad \text{II}\quad \begin{array}{c} C_6H_5\,.\,CH \\ \| \\ HO\,.\,N \end{array}$$

Die Isomerie der drei Benzildioxime wurde durch die Hantzsch-Wernersche Theorie folgendermaßen erläutert:

$$\alpha\quad \begin{array}{ccc} C_6H_5\,.\,\underset{\cdot\cdot}{C} & \text{———} & \underset{\cdot\cdot}{C}\,.\,C_6H_5 \\ N\,.\,OH & & HO\,.\,N \end{array} \qquad \beta\quad \begin{array}{ccc} C_6H_5\,.\,\underset{\cdot\cdot}{C} & — & \underset{\cdot\cdot}{C}\,.\,C_6H_5 \\ HO\,.\,N & & N\,.\,OH \end{array}$$

$$\gamma\quad \begin{array}{ccc} C_6H_5\,.\,\underset{\cdot\cdot}{C} & \text{——} & \underset{\cdot\cdot}{C}\,.\,C_6H_5 \\ HO\,.\,N & & HO\,.\,N \end{array}$$

Zur Bestimmung der Konfiguration bei den Oximen der einfachen Ketone hat sich die Beckmannsche Umlagerung als brauchbares Mittel erwiesen:

$$\begin{array}{c} A\,.\,C\,.\,B \\ \| \\ N\,.\,OH \end{array} \rightarrow \begin{array}{c} A\,.\,CO \\ | \\ NHB\,. \end{array} \qquad \begin{array}{c} B\,.\,C\,.\,A \\ \| \\ N\,.\,OH \end{array} \rightarrow \begin{array}{c} B\,.\,CO \\ | \\ NHA \end{array}$$

Bei der Verseifung der so entstehenden Amide erhielt man im ersten Fall die Säure A . COOH; im zweiten B . COOH.

Die Asymmetrie war zunächst am Kohlenstoff festgestellt und eingehend studiert worden. Die Frage, ob auch andere Elemente der Asymmetrie und der dadurch bedingten Stereoisomerie fähig sind, wurde von den durch das Studium des asymmetrischen Kohlenstoffatoms reichlich in Anspruch genommenen Chemikern zunächst kaum aufgeworfen. Aber sie beschäftigte schon 1891 Le Bel, und er glaubte sie für den fünfwertigen Stickstoff im positiven Sinne entschieden zu haben, indem er die Verbindung

$$N\,.\,C_4H_9\,.\,C_3H_7\,.\,C_2H_5\,.\,CH_3\,.\,Cl$$

durch Schimmelpilze aktivierte. Seine Beobachtung blieb aber lange vereinzelt, und ihre Richtigkeit wurde sogar bezweifelt. Erst die von Edgar Wedekind dargestellten Salze

$$C_7H_7\,.\,C_3H_5\,.\,CH_3\,.\,C_6H_5\,.\,N\,.\,Halog$$

lieferten das Material, um die Frage bestimmt zu beantworten. Ihre Spaltung bot zuerst Schwierigkeiten, welche aber 1899 durch W. J. Pope und Peachy überwunden wurden. Die aktiven Bromide der genannten Base kristallisierten in enantiomorphen Formen, so daß auch in dieser Hinsicht die Analogie des asymmetrischen fünfwertigen Stickstoffatoms mit dem asymmetrischen vierwertigen Kohlenstoffatom hergestellt wurde. Bei anderen aktiven Ammoniumsalzen konnte freilich diese kristallographische Eigentümlichkeit bisher nicht beobachtet werden.

In jüngster Zeit haben einerseits M. Freund, andrerseits K. Hess Verbindungen erhalten, aus denen sie auf das Vorhandensein dreiwertigen asymmetrischen Stickstoffs schlossen.

1911 fand J. Meisenheimer, daß auch Verbindungen mit einer Stickstoff-Sauerstoff-Doppelbindung in zwei optisch aktive Komponenten gespalten werden können, z. B.

$$CH_3 . C_2H_5 . C_{10}H_7 . N{:}O.$$

Dies regte die Frage an, ob auch die substituierten Phosphinoxyde der Asymmetrie fähig sind, und in der Tat gelang es noch in demselben Jahre Meisenheimer und Lichtenstadt das Methyläthylphenyl-Phosphinoxyd

$$CH_3 . C_2H_5 . C_6H_5 . P{:}O$$

darzustellen und zu spalten. Hierdurch war bewiesen, daß bei Stickstoff und Phosphor unter gewissen Voraussetzungen die Besetzung der fünf Valenzen mit nur vier verschiedenen Radikalen genügt, um Asymmetrie hervorzurufen.

Schon früher, im Jahre 1900 haben Pope und Peachy sowie Smiles auch an vierwertigem Schwefel, wie er in den organischen Sulfoniumverbindungen vorliegt, Asymmetrie nachgewiesen und Spaltung in die aktiven Komponenten durchgeführt. z. B. bei der Verbindung

$$\begin{matrix} C_2H_5 \\ Cl \end{matrix} > S < \begin{matrix} CH_2 . COOH \\ CH_3 \end{matrix}$$

und dasselbe gelang Pope und Neville 1902 an den entsprechenden Selenverbindungen. Auch an einem metallischen Ele-

mente, dem Zinn, haben Pope und Peachy im vierwertigen Zustand Asymmetrie nachgewiesen, z. B. an dem Körper

$$\begin{matrix} CH_3 \diagdown & & \diagup C_3H_7 \\ & Sn & \\ C_2H_5 \diagup & & \diagdown J \end{matrix}$$

Diese Arbeiten, schon die Darstellung der betreffenden Verbindungen, besonders aber ihre Spaltung in die aktiven Komponenten, haben viel Mühe gekostet; für letzteren Zweck haben besonders die Kampfersulfonate wertvolle Dienste geleistet. — Merkwürdigerweise hat das dem Kohlenstoff am nächsten stehende vierwertige Element, das Silicium, die größten Schwierigkeiten bereitet. Nach langen Bemühungen hat endlich 1907 Fr. St. Kipping eine komplizierte organische Siliciumverbindung

$$\begin{matrix} & C_2H_5 & & C_2H_5 & \\ & | & & | & \\ SO_3H\,.\,C_6H_4\,.\,CH_2 - & Si & - O - & Si & - CH_2\,.\,C_6H_4\,.\,SO_3H \\ & | & & | & \\ & C_3H_7 & & C_3H_7 & \end{matrix}$$

dargestellt, welche als Racemat erhalten wurde und gespalten werden konnte.

Schließlich ist duch Werner die Asymmetrie auch bei rein unorganischen Verbindungen nachgewiesen worden, freilich in anderer Weise; darüber kann erst später berichtet werden.

Eine sehr sonderbare Erscheinung beobachtete 1896 P. Walden. Er fand, daß bei optisch aktiven Verbindungen der Austausch eines am asymmetrischen Kohlenstoffatom haftenden Atoms oder Radikals gegen ein anderes unter Umständen mit einer Umlagerung verknüpft ist. So geht z. B. die d-Chlorbernsteinsäure durch Einwirkung von Alkali in l-Äpfelsäure über, und umgekehrt die l-Chlorbernsteinsäure unter gleichen Umständen in d-Äpfelsäure. Dieser Vorgang wird nach seinem Entdecker als Waldensche Umkehrung bezeichnet. Er wurde zuerst als eine Abnormität angesehen, weitere Untersuchungen zeigten aber, daß er viel häufiger ist als man ursprünglich glaubte. Besonders Emil Fischer hat zahlreiche solche Fälle beobachtet und eingehend studiert. Er wurde dadurch zu einer neuen Anschauung über das Wesen der Substitutionsprozesse überhaupt veranlaßt, nach welcher sich bei diesen Vorgängen

immer erst Additionsprodukte bilden, bei deren nachträglichem Zerfall eine veränderte Gruppierung der Atome eintreten kann. Ähnliche Vorstellungen waren schon früher zur Erklärung strukturchemischer Umlagerungen geltend gemacht worden.

Die Untersuchungen über die Abhängigkeit der optischen Aktivität von der chemischen Konstitution hatten im wesentlichen nur die qualitative Seite der Frage berührt. Man begnügte sich mit der Feststellung, daß die Asymmetrie der Molekel Drehungsvermögen bewirkt, und die einzige quantitative Beziehung bestand darin, daß den optischen Antipoden einer und derselben Verbindung bei gleicher Konzentration ihrer Lösungen gleiches, aber entgegengesetztes Drehungsvermögen zukommt. Im Jahre 1893 machte Ph. Guye einen Versuch, auch die Größe des Drehungsvermögens in ihrer Abhängigkeit von der Zusammensetzung zu bestimmen. Durch seine Hypothese vom „Asymmetrieprodukt" glaubte er einen mathematischen Ausdruck für die Abhängigkeit dieser optischen Eigenschaft von den Massen der an das asymmetrische Kohlenstoffatom gebundenen Radikale gefunden zu haben. So verlockend dieser Gedanke auf den ersten Blick erscheinen mochte, so hat er doch der exakten Prüfung nicht standgehalten, wie besonders Walden an zahlreichen Verbindungen nachgewiesen hat. Vielmehr erwies sich die Drehung als eine ausgesprochen konstitutive Eigenschaft, welche von der Natur der Radikale, ihrer Bindungsart und Stellung in der Molekel hervorragend beeinflußt wird.

Die Tatsache, daß bei der biochemischen Spaltung der Racemkörper die eine Komponente durch Pilzvegetation zerstört wird, die andere aber mehr oder weniger unverändert bleibt, mußte, gegenüber dem sonst vollkommen gleichen chemischen Verhalten der Antipoden, außerordentlich auffallend erscheinen. Auch sonst zeigten diese Unterschiede in biologischer Hinsicht; so erwies sich z. B. die Linksweinsäure etwa doppelt so giftig als die Rechtssäure. Hierfür hat Emil Fischer eine Art Erklärung gegeben. Er machte im Jahre 1894 die Beobachtung, daß Enzyme, welche alle selbst optisch aktiv sind, sich zu den optischen Antipoden durchaus verschieden verhalten. So wird von zwei entgegengesetzt aktiven Glykosiden das eine durch Emulsin gespalten, während das andere dadurch nicht verändert wird. Er schloß hieraus, daß nur dann Spaltung eintritt, wenn zwischen dem Enzym und der einen Komponente eine Ähnlichkeit der geometrischen Konfiguration besteht. „Sie

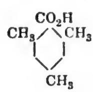
müssen zueinander passen wie Schloß und Schlüssel, um eine chemische Wirkung aufeinander ausüben zu können" — etwa so wie von zwei Schlüsseln mit ganz gleichen aber entgegengesetzt gerichteten Bärten nur der eine zu dem zugehörigen Schlosse paßt, der andere aber nicht. — E. Fischer schloß dann weiter, daß das Auftreten optisch aktiver Verbindungen im Organismus auf diesen Umstand zurückzuführen ist.

Wie wir sahen, führte der künstliche Aufbau von Verbindungen mit asymmetrischen Kohlenstoffatomen immer zu inaktiven, racemischen Verbindungen. E. Fischer hat aber darauf hingewiesen, daß dies nicht gelten kann, wenn man von bereits aktiven Verbindungen ausgeht, und daß in diesem Falle eine asymmetrische Synthese möglich sein müsse. Eine solche ist 1904 W. Marckwald gelungen. Er ging davon aus, daß die sauren Salze der Methyl-Äthyl-Malonsäure, I

$$\text{I}\quad \begin{array}{c} COOM \\ | \\ C_2H_5 - C - CH_3 \\ | \\ COOH \end{array} \qquad\qquad \text{II}\quad \begin{array}{c} COOH \\ | \\ C_2H_5 - C - CH_3 \\ | \\ H \end{array}$$

ein asymmetrisches Kohlenstoffatom enthalten. Von dieser Säure stellte er das saure Brucinsalz dar und erhielt durch Abspaltung von Kohlensäure daraus eine linksdrehende Valeriansäure, II.

Schließlich ist hier noch der Einfluß sterischer Verhältnisse auf den Eintritt und das Ausbleiben gewisser Reaktionen zu erwähnen. Im Jahre 1894 machte Victor Meyer die überraschende Beobachtung, daß bei einem Versuch, die Mesitylencarbonsäure



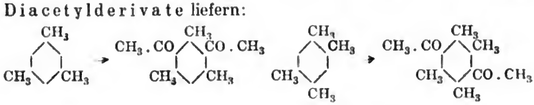
durch Einleiten von Salzsäuregas in ihre methylalkoholische Lösung zu verestern, der größte Teil der Säure unverändert blieb und ganz wenig Ester erhalten wurde. Die Verfolgung des Gegenstandes führte zur Aufstellung des sogenannten Estergesetzes: sobald in einer substituierten Benzoesäure die beiden dem Carboxyl be-

nachbarten Wasserstoffatome durch Radikale wie Br, NO_2, NH_2, CH_3 ersetzt sind, so resultiert eine Säure, welche durch Alkohol und Salzsäure nicht oder nur sehr unvollständig verestert wird. Die Gültigkeit dieses Gesetzes wurde an einem umfangreichen Versuchsmaterial bestätigt. Die Tatsache wurde als eine „sterische Hinderung" aufgefaßt, dadurch entstanden, daß die dem Carboxyl benachbarten Gruppen durch ihre Raumerfüllung den Eintritt der Alkylgruppen erschweren; die viel energischer erfolgende Esterbildung durch Einwirkung der Alkyljodide auf die Silbersalze der Benzolcarbonsäuren wird dadurch nicht verhindert.

Das Estergesetz ist von anderen Seiten mehrfach erörtert worden. So von R. Wegscheider und von Heinrich Goldschmidt, der es schon bald nach seiner Aufstellung einer kinetisch-chemischen Studie unterwarf; A. Michael untersuchte 1909 den Einfluß der als Katalysator wirkenden Salzsäure, und Rosanoff und Prager stellten in demselben Jahre fest, daß alle zweifach-orthosubstituierten Säuren der Benzolreihe beim Erhitzen mit Äthylalkohol auf höhere Temperatur, auch bei Abwesenheit katalytischer Einflüsse, esterifiziert werden. Sie formulierten daraufhin das Estergesetz: „Aromatische Säuren, bei denen eine der der COOH-Gruppe benachbarten Stellungen, oder beide durch substituierende Gruppen besetzt sind, vereinigen sich mit Alkoholen langsamer, aber nicht in geringerem Grade als anders substituierte Säuren."

Ähnliche Erfahrungen wie bei der Esterbildung wurden bei der Oximierung der aromatischen Ketone gemacht, wie übrigens schon früher F. Kehrmann und A. Hantzsch in einzelnen Fällen beobachtet hatten.

Im Gegensatze zu diesen Erscheinungen stehen gewisse Reaktionen, welche durch Orthosubstitution begünstigt werden. Während es nicht gelingt, durch die Friedel-Craftssche Reaktion in das Benzol mehr als eine Acetylgruppe einzuführen, fand Victor Meyer 1895, daß Mesitylen, Durol und Isodurol glatt Diacetylderivate liefern:



Ähnliches wurde auch in anderen Fällen festgestellt.

Alfred Werner, geboren am 12. Dezember 1866 zu Mülhausen i. Elsaß, studierte 1886—91 in Zürich, bis 1892 in Paris. 1889 wurde er Assistent, 1892 Privatdozent am Polytechnikum in Zürich, 1893 außerordentlicher, 1895 ordentlicher Professor der Chemie an der Universität Zürich. 1913 erhielt er den Nobelpreis. Bald darauf erkrankte er, und am 15. November 1919 ist er von schwerem unheilbarem Leiden durch den Tod erlöst worden.

Alfred Werner wurde zuerst in weiteren Kreisen der Chemiker durch seine 1890 gemeinsam mit Hantzsch entwickelte Theorie der Oximisomerie bekannt. Drei Jahre darauf erschien seine bahnbrechende Abhandlung zur Konstitution anorganischer Verbindungen, welche zu einer vollkommenen Neugestaltung der Valenzlehre auf anorganischem Gebiete geführt hat. Durch sie wurde es erst möglich, die kristallwasserhaltigen Verbindungen, die Metallammoniake und ähnliche Körper unter gemeinsame Gesichtspunkte zu bringen. Im Verlaufe dieser Untersuchungen kam er zu dem Schlusse, daß unter den komplexen Metallsalzen eine optische Isomerie bestehen müsse, analog der des asymmetrischen Kohlenstoffatoms, und es ist ihm schließlich gelungen, diese Folgerung seiner Theorie experimentell zu bestätigen. Von diesen Arbeiten wird noch zu sprechen sein; sie sind ebenso genial in der Konzeption, wie bewundernswert in der experimentellen Durchführung, und haben ein früher vernachlässigtes und der Theorie fast unzugängliches Gebiet nach allen Richtungen hin durchforscht. — Auch zur Kenntnis der Oxoniumverbindungen hat Werner wichtige Beiträge geliefert; und schließlich machte er einen Versuch, dem periodischen System der Elemente eine neue Gestalt zu geben, durch welche die immer noch bestehenden Schwierigkeiten überwunden werden sollten. — Seine Theorien hat er in einem klassischen Werke „Neuere Anschauungen auf dem Gebiete der anorganischen Chemie“ (3. Aufl. Braunschweig 1913) zusammenfassend dargelegt.

Die Entdeckung der Edelgase.

Im Jahre 1894 war der Physiker Lord Rayleigh mit einer eingehenden Untersuchung der Gase beschäftigt und machte dabei die überraschende Beobachtung, daß der Stickstoff der atmosphärischen Luft eine größere Dichte besitzt als der aus einer chemischen Verbindung abgeschiedene. 1 l des ersteren wog 1,2572 g, 1 l des letzteren 1,2505 g. Um der Sache auf den Grund zu gehen, verband er sich mit dem Chemiker William Ramsay, und diesem gelang es, aus dem Luftstickstoff ein noch indifferenteres und spezifisch schwereres Gas abzuscheiden, dem er wegen seiner chemischen Trägheit den Namen Argon gab, von ἄργος, träge. Die Trennung der beiden, einander sehr ähnlichen Körper wurde durch Überleiten über erhitztes Magnesium bewirkt, welches sich mit dem Stickstoff zu Magnesiumnitrid verbindet, während das Argon davon nicht zurückgehalten wird. Die Vollständigkeit der Trennung konnte spektroskopisch kontrolliert werden, da sich zeigte, daß das neu entdeckte Gas ein charakteristisches, von dem des Stickstoffs verschiedenes Linienspektrum besitzt. — Natürlich wurde sogleich versucht, das Argon in chemische Verbindungen überzuführen, aber stets mit negativem Erfolge, so daß man schließlich zu der Überzeugung kam, daß es zu keinem andern Elemente irgendwelche chemische Verwandtschaft hat.

Daß ein regelmäßiger Bestandteil der atmosphärischen Luft so lange übersehen wurde, mußte umsomehr auffallen, als sich zeigte, daß seine Menge in der Luft nicht weniger als 1,3 Gewichtsprozente beträgt oder nahezu 1 Vol. pCt., also in einem Liter Luft etwa 10 ccm Argon. Das war nur möglich, weil bei den üblichen Methoden der Luftanalyse das Argon bei dem Stickstoff bleibt und immer als solcher mit in Rechnung gestellt wurde. Doch ergab die Durchforschung der älteren Literatur, daß schon Cavendish im Jahre 1785 das Argon in Händen gehabt hat. Beim anhaltenden Durchschlagen elektrischer Funken durch eine Mischung von Luft-

stickstoff und Sauerstoff über Ätzkali und Entfernung des überschüssigen Sauerstoffs durch glühendes Kupfer blieb ihm ein Gasrest übrig, der sich nicht in Salpeter überführen ließ. Später hat Bunsen Cavendishs Beobachtung bestätigt, ohne sie aber weiter zu verfolgen.

Man war anfangs geneigt, das Argon für eine allotrope Modifikation des Stickstoffs zu halten, wonach es sich zu diesem in chemischer Hinsicht umgekehrt verhalten würde wie Ozon zum gewöhnlichen Sauerstoff. Dem widersprach aber schon die Dichte des Argons, 19,94, welche zu der des Stickstoffs, 14,01, in keinem einfachen Verhältnisse steht; und die Entdeckung der übrigen Edelgase beseitigte jeden Zweifel, daß man es mit einer neuen Gruppe von Elementen zu tun hatte.

Man hat später bequemere Verfahren zur Isolierung des Argons aus der Luft aufgefunden; damals war aber seine Gewinnung ziemlich umständlich, und Ramsay sah sich deshalb nach anderen Argonquellen um. Er richtete sein Augenmerk auf solche Mineralien, von denen es bekannt war, daß sie Gase eingeschlossen enthalten, in der Erwartung, unter diesen dem Argon zu begegnen. Als er im Jahre 1895 gemeinsam mit Travers den Cleveit daraufhin untersuchte, erhielt er ein Gas, welches ein vom Argon wie vom Stickstoff völlig verschiedenes Spektrum zeigte. Seine Linien aber waren längst bekannt: während der totalen Sonnenfinsternis im Jahre 1868 hatte sie der französische Astronom Janssen im Spektrum der Sonnenprotuberanzen gesehen, woraus dann Norman Lockyer auf die Anwesenheit eines damals unbekannten elementaren Gases in der Sonnenatmosphäre schloß. Er gab diesem damals hypothetischen Elemente den Namen Helium. — 1882 beobachtete der Italiener Palmieri dasselbe Spektrum bei der Untersuchung einer Vesuvlava. Ramsay und Travers und unabhängig von ihnen auch Cleve haben das Helium zuerst in Substanz erhalten. — Helium ist nach dem Wasserstoff das leichteste Gas, seine Dichte, auf Wasserstoff bezogen, ist etwas kleiner als 2; in chemischer Beziehung erwies es sich ebenso indifferent wie Argon. Auch in der Luft wurden geringe Mengen von Helium gefunden, die aber gegenüber dem Argon fast verschwinden.

Durch fraktionierte Verdampfung des verflüssigten Rohargons erhielt dann Ramsay noch drei weitere gasförmige Bestandteile

der Luft: das Neon, Krypton und Xenon. Auch sie konnten nicht in chemische Verbindungen übergeführt werden.

Der Gehalt der Luft an diesen sogenannten Edelgasen wurde ermittelt wie folgt:

Argon	1,3	Gew. %
Krypton	0,028	„ „
Xenon	0,005	„ „
Neon	0,00086	„ „
Helium	0,000056	„ „

Diese Zahlen gelten aber nur für die unteren, dichteren Schichten der Atmosphäre; dagegen hat man aus dem Spektrum des Nordlichtes geschlossen, daß die höchsten Luftschichten überwiegend aus Wasserstoff und Helium bestehen. — Den Gehalt der Luft an Xenon setzte Ramsay ungefähr gleich dem des Meerwassers an Gold, was aber nicht zutrifft, da die im Meerwasser enthaltene Goldmenge von viel geringerer Größenordnung ist.

Eine eigenartige grundsätzliche Schwierigkeit boten die Edelgase der Atomgewichtsbestimmung. Da sie keine chemischen Verbindungen bilden, so ließ sich auf sie die Definition des Atomgewichtes als kleinste, in das Molekulargewicht einer Verbindung eingehende Menge gar nicht anwenden. Trotzdem wurde ein Weg zur Lösung dieses Problems gefunden. Zunächst ergaben sich die Molekulargewichte ohne weiteres, wie bei andern gasförmigen Elementen, gleich der doppelten auf Wasserstoff bezogenen Dichte. Man bestimmte nun das Verhältnis der spezifischen Wärmen bei konstantem Druck und konstantem Volumen, und fand es, wie bei den einatomigen Metalldämpfen, gleich 1,67. Hieraus ergab sich die Folgerung, daß auch die Molekeln der Edelgase einatomig sind, ihr Atomgewicht also gleich dem Molekulargewicht:

	d_H	At = Mol.
He	1,995	3,99
Ne	10,1	20,2
Ar	19,94	39,88
Kr	41,46	82,92
Xe	65,1	130,2

Hieraus ergab sich auch ihre Einreihung in das periodische System. Sie bilden die nullte Gruppe, was in bester Übereinstimmung mit ihrem Unvermögen zur Bildung chemischer Verbindungen ist. Ihre Valenz ist also gleich Null. — Eine Schwierigkeit besteht nur darin, daß das Atomgewicht des Argons, 39,88, größer ist als das des Kaliums, 39,10, während es umgekehrt kleiner sein sollte. Diese Abnormität entspricht der zwischen Tellur und Jod bestehenden und hat, wie diese, erst in jüngster Zeit eine befriedigende Lösung gefunden. Davon wird noch die Rede sein.

Trotz ihres geringen Vorkommens haben zwei der Edelgase eine praktische Verwendung gefunden: Helium wird zur Füllung von Gasthermometern an Stelle von Luft oder Wasserstoff benutzt, und in neuester Zeit ist sogar Neon statt Stickstoff zur Füllung elektrischer Glühbirnen in Vorschlag gebracht worden. — Übrigens ist schon 1907 in amerikanischen Erdgasen gegen 1% Helium aufgefunden worden. Während des Weltkrieges wurde es fabrikmäßig gewonnen, um es an Stelle von Wasserstoff zur Ballonfüllung zu benutzen, wozu es wegen seiner geringen Dichte und seiner Unverbrennbarkeit geeignet ist.

Sir William Ramsay wurde am 2. Oktober 1852 in Glasgow geboren. Wie er berichtet, waren seine Vorfahren väterlicherseits bis zu sieben Generationen rückwärts Färber, die mütterlicherseits Ärzte, so daß er wohl „Aussicht hatte, chemische Instinkte als Erbteil auf den Weg zu bekommen". Sein Großvater väterlicherseits trat 1780 in die chemische Fabrik der Firma Arthur und Turnbull ein und scheint in dieser das Turnbulls-Blau entdeckt zu haben.[66]) — Ramsay begann seine chemischen Studien an der Universität Glasgow und setzte sie in Heidelberg und Tübingen unter Bunsen und Fittig fort. 1880 wurde er Professor der Chemie am University-College in Bristol, 1887 am Univers. Coll. in London. Er starb am 23. Juli 1916. — Ramsays wissenschaftliche Arbeiten betrafen zuerst verschiedene Gegenstände der physikalischen Chemie; die Entdeckung der Edelgase hat ihn aber schnell berühmt gemacht, woran sich dann noch die aufsehenerregende Umwandlung der Radium-Emanation in Helium schloß. Bei diesen wichtigen Untersuchungen wurde er in sehr wirksamer Weise durch seine

[66]) Sir Will. Ramsay, Vergangenes und Künftiges aus der Chemie, übersetzt und bearbeitet von Wilh. Ostwald, Leipzig 1909.

ausgezeichneten Mitarbeiter Travers und Soddy unterstützt. Seine späteren Angaben der Umwandlung von Kupfer in Lithium, Thorium in Kohlenstoff, Wasserstoff in Helium und Neon erwiesen sich aber als grobe Irrtümer. — Ramsays Verhalten während des Weltkrieges ist ein trauriges Beispiel von schwerem nationalen Fanatismus. Obwohl er den wichtigsten Teil seiner wissenschaftlichen Ausbildung in Deutschland genossen und stets mit deutschen Chemikern freundschaftliche Beziehungen unterhalten hatte, verschmähte er es nach Ausbruch des Krieges nicht, deutsche Wissenschaft und Technik in der unerhörtesten Weise zu beschimpfen und zu verleumden.

Radioaktivität.

Im Jahre 1896 machte Henri Becquerel die Beobachtung, daß von Uransalzen eigentümliche Strahlen ausgehen, welche durch undurchsichtiges Papier hindurch auf die photographische Platte wirken und ein in der Nähe befindliches Elektroskop entladen. Bald darauf machte G. C. Schmidt an Thoriumpräparaten ähnliche Beobachtungen. Die physikalische Untersuchung dieser Strahlen ergab, daß sie sich geradlinig fortpflanzen, aber weder reflektiert, noch gebrochen, noch polarisiert werden. Die Stärke der Strahlung konnte durch die Zeit gemessen werden, welche erforderlich war, um ein in bestimmter Entfernung aufgestelltes Elektroskop von bekannter Ladung zu entladen. Als nun das Haupt-Uranmineral, die Pechblende, in dieser Hinsicht untersucht wurde, ergab sich die auffallende Tatsache, daß ihr Strahlungsvermögen dasjenige des Urans um das 4,5 fache übertrifft. Man mußte hieraus schließen, daß die Pechblende außer dem Uran noch einen unbekannten Bestandteil von besonders hohem Strahlungsvermögen enthält.

Die eingehende chemische Untersuchung des Minerals durch das Ehepaar P. und S. Curie führte dann zur Entdeckung zweier neuer Elemente: des dem Wismut gleichenden Poloniums und des Radiums, das die größte Ähnlichkeit mit dem Baryum hat. Mit außerordentlichem Geschick und großer Ausdauer hat Frau Curie das Radium im Zustande der Reinheit abgeschieden und es besonders von dem in der Pechblende enthaltenen Baryum getrennt, wobei das Spektroskop wieder wertvolle Dienste leistete. Schließlich gelang es ihr, das Atomgewicht des Radiums zu bestimmen und gemeinsam mit A. Debierne das Metall im freien Zustande zu isolieren. Durch das Atomgewicht 226 erhielt das Radium seinen Platz in der zweiten Gruppe des periodischen Systems, wohin es nach seiner Ähnlichkeit mit dem Baryum auch gehört. — Die Menge des vorhandenen Radiums ist so gering, daß aus 2000 K. Joachims-

taler Uranrückständen nicht mehr als 0,2 g Radiumbromid erhalten wurden.

Die nähere Untersuchung der Radiumstrahlen zeigte, daß sie nicht einheitlicher Natur und aus wenigstens drei verschiedenen Strahlengattungen zusammengesetzt sind, welche als α-, β- und γ-Strahlen bezeichnet wurden. Diese unterscheiden sich durch ihr verschiedenes Durchdringungsvermögen und ihr Verhalten im Magnetfelde. Wie man jetzt weiß, bestehen die α-Strahlen aus positiv geladenen Heliumatomen, die mit einer Geschwindigkeit von etwa 15 000 km in der Sekunde fortgeschleudert werden. Ihr Durchdringungsvermögen ist ein mäßiges, vom Magneten erfahren sie eine gleichfalls mäßige Ablenkung. — Die β-Strahlen bestehen aus fortgeschleuderten negativen Elektronen, ihr Durchdringungsvermögen und ihre magnetische Ablenkung ist sehr bedeutend. Ihre Fortpflanzungsgeschwindigkeit ist etwas kleiner als die des Lichtes, welche 300 000 km in der Sekunde beträgt. Sie übertrifft die der α-Strahlen fast um das 20 fache, was das viel größere Durchdringungsvermögen der β-Strahlen erklärt. — Die γ-Strahlen werden vom Magneten nicht abgelenkt, haben aber auch ein sehr bedeutendes Durchdringungsvermögen. — Aus der Ablenkung, welche die β-Strahlen in einem Magnetfelde von bekannter Stärke erfahren, hat man die Maße eines Elektrons zu etwa $^1/_{2000}$ von der eines Wasserstoffatoms berechnet.[67]) Danach konnte man geneigt sein, die Elektronen als die kleinsten Teilchen der Urmaterie zu betrachten, aus denen die Atome der chemischen Elemente sich zusammensetzen; das Wasserstoffatom würde danach aus etwa 2000 Elektronen bestehen.

An den von den Radiumpräparaten ausgehenden Strahlen bemerkte man, außer den bereits angeführten, noch eine ganze Reihe sehr merkwürdiger Wirkungen: sie bringen fluoreszierende Stoffe zum Leuchten, entwickeln fortdauernd Wärme und veranlassen chemische Umwandlungen, z. B. die Zerlegung des Wassers in Wasserstoff und Sauerstoff. Diese Beobachtungen setzten anfangs die Physiker und Chemiker in eine gewisse Verlegenheit, da man sich keine Rechenschaft von der Energiequelle geben konnte, welche diese geheimnisvolle Strahlung dauernd unterhält.

[67]) Nach neueren Bestimmungen beträgt sie etwa $^1/_{1750}$ von der des Wasserstoffatoms.

Einen wichtigen Fortschritt in der Kenntnis der radioaktiven Erscheinungen brachte die von Rutherford gemachte Entdeckung, daß von den radioaktiven Stoffen eine Ausströmung ausgeht, die er als Emanation bezeichnete. Sie wurde von Ramsay näher untersucht und als ein besonderes Element vom Typus der Edelgase erkannt, dem er den Namen Niton erteilte. Ramsay stellte dabei die wichtige Tatsache fest, daß die Radium-Emanation sich allmählich von selbst in Helium verwandelt, was also eine Umwandlung des Radiums in Helium in sich schließt. Da man annahm, daß die Emanation durch Abschleudern von einem Atom Helium aus dem Radiumatom entsteht, so mußte das Atomgewicht des Nitons gleich dem des Radiums minus dem des Heliums sein, also 226 — 4 = 222, was tatsächlich nahezu gefunden wurde.

Die nähere Untersuchung dieser merkwürdigen Vorgänge hat aber gezeigt, daß die Umwandlungen noch viel mannigfaltiger sind. Vor allem ließ sich feststellen, daß sich Uran über verschiedene Zwischenstufen in Radium verwandelt, und man wurde zu dem Schlusse genötigt, daß das in den Uranmineralien enthaltene Radium aus dem Uran selbst entstanden ist. Bestätigt wurde diese Vermutung durch die Erfahrung, daß in den Uranmineralien stets ein ganz bestimmtes, unveränderliches Mengenverhältnis zwischen Uran und Radium besteht.

Man kennt jetzt nicht weniger als 36 radioaktive Elemente, welche sich in drei Gruppen einteilen lassen: die Uran-Radium-Gruppe, die Thorium-Gruppe und die Aktinium-Gruppe. Ihre Halbierungskonstanten — d. i. die Zeit, während der ihr Strahlungsvermögen auf die Hälfte sinkt — liegen zwischen 0,002 Sekunden und mehreren Milliarden Jahren; die Halbierungskonstante des Radiums beträgt 1750 Jahre. — Die Unterbringung dieser zahlreichen neuen Elemente, deren Atomgewichte zwischen 206 und 238 liegen, im periodischen System war eine neue Schwierigkeit. Sie wurde in einer höchst merkwürdigen Weise gelöst. Die Umwandlungen des Radiums führten zu einer Reihe von Stoffen, welche als Radium A, B etc. bezeichnet wurden. Das Endglied dieser Reihe ist das Radium G, welches durchaus die Eigenschaften des Bleis zeigte. Dieses Umwandlungsprodukt sollte durch den Verlust von 8 Heliumatomen aus dem Uran entstanden sein; für dasselbe berechnete man daher das Atomgewicht 238 — 32 = 206, während dem Blei aus uranfreien Mineralien das

Atomgewicht 207,2 zukommt. Die Untersuchung des aus aktiven Mineralien abgeschiedenen Bleis ergab nun in der Tat Atomgewichte zwischen 206,0 und 206,8, und es war auf keine Weise möglich, hieran durch Reinigungsoperationen etwas zu ändern. Man wurde also zu dem verblüffenden Schlusse genötigt, daß es Elemente gibt, die bei vollkommen gleichen Eigenschaften etwas abweichende Atomgewichte besitzen. Da sie im periodischen System an dieselbe Stelle kommen, wurden sie als Isotope bezeichnet (von ἴσος gleich und τόπος Ort). Mischt man gewöhnliches Blei mit einem solchen Isotopen, so gelingt es durch keine analytischen Operationen, sie wieder voneinander zu trennen. Diese Verhältnisse sind namentlich von O. Hönigschmid, K. Fajans und T. W. Richards eingehend untersucht und klargestellt worden. Letzterer suchte vergeblich, Blei aus australischem Carnotit, das ungefähr 1 Teil gewöhnliches Blei auf 3 Teile Radium G und Spuren Radium B enthielt, durch mehr als tausendmalige fraktionierte Kristallisation zu zerlegen.

Überblickt man den ganzen Zusammenhang von neuen und überraschenden Tatsachen, so kommt man zu dem Schlusse, daß die radioaktiven Elemente sich in einem metastabilen Zustande befinden, welcher zur Folge hat, daß sie allmählich zerfallen, um in stabile Gebilde überzugehen. Beispielsweise wären Helium und Blei — oder Radium G — die Endprodukte einer solchen Umwandlung. Dieser Vorgang vollzieht sich bei den verschiedenen radioaktiven Elementen mit sehr verschiedener Geschwindigkeit. Nach den bisherigen Erfahrungen ist er nicht umkehrbar, und seine Geschwindigkeit läßt sich weder beschleunigen, noch verzögern. Wir können ihn nur als Zuschauer beobachten, ohne seinen Verlauf in irgendeiner Weise zu beeinflussen. Er ist also von allen uns bisher bekannten chemischen Prozessen durchaus verschieden; so auch von der erträumten Metallverwandlung der Alchimisten.

Damit war denn auch die Energiequelle der radioaktiven Erscheinungen gefunden. Die Bildung der metastabilen aktiven Elemente erforderte offenbar einen ungeheuren Aufwand an Energie, welche bei ihrem Zerfall allmählich wieder frei wird. Die Wärmemenge, die bei dem Zerfall von 1 g Radium frei wird, beträgt nach jetziger Schätzung etwa 10^9 Grammkalorien; wogegen die Bildung von 1 g Wasser aus den Elementen 4.10^3 Grammkalorien erzeugt.

Der erste dieser beiden Vorgänge entwickelt also 250 000 mal mehr Wärme als der zweite.

Die Radioaktivität ist aber nicht nur an einige wenige Mineralien gebunden; vielmehr hat sich gezeigt, daß radioaktive Stoffe überall auf der Erdoberfläche und im Innern der Erde verbreitet sind, nur in weit geringerem Grade. Unter der Voraussetzung, daß auf der Sonne ähnliche Verhältnisse herrschen, hat man berechnet, daß die durch den Zerfall radioaktiver Stoffe entwickelte Wärmemenge für viele Millionen Jahre ausreicht, um den Wärmeverlust zu decken, den die Sonne durch ihre fortdauernde Ausstrahlung erleidet. Auch die im Innern der Erde noch jetzt herrschende hohe Temperatur glaubt man auf dieselbe Ursache zurückführen zu können.

Wie leicht ersichtlich, erfahren die chemischen Grundlehren von der Unveränderlichkeit der Elemente und ihrer Atome durch die radioaktiven Erscheinungen eine wesentliche Einschränkung. Ja man kann geneigt sein, auch den gewöhnlichen Elementen dieselbe Veränderlichkeit zuzuschreiben und nur anzunehmen, daß sie bei ihnen viel langsamer und unmerklicher vor sich geht. In der Tat hat man schon am Kalium und Rubidium eine, freilich sehr schwache Aktivität nachgewiesen. So käme man zu dem Schlusse, daß alle Materie in einer langsamen Umwandlung begriffen ist, die nach ungeheuren Zeiträumen zu einem Gleichgewichtszustande führen muß, ähnlich wie es der zweite Hauptsatz der Wärmelehre für die Umwandlung aller Energieformen in Wärme erwarten läßt.

Von theoretischem Interesse ist noch der Umstand, daß man in den Lichterscheinungen, welche die radioaktive Strahlung in fluoreszierenden Stoffen anregt, einen positiven Beweis für die atomistische Natur des Heliums und damit der Materie überhaupt gefunden hat.[68]) Das ist wichtig, da vor einiger Zeit F. Wald unter lebhafter Zustimmung Wilhelm Ostwalds die atomistische Betrachtungsweise bekämpft hat.

Schließlich sind noch die physiologischen Wirkungen der radioaktiven Stoffe zu erwähnen. Es zeigte sich, daß viele Mineralwässer, die seit langer Zeit als Heilquellen geschätzt sind, ohne daß man in ihnen bestimmte medizinisch wirksame Stoffe

[68]) Die Bestätigung der Atomlehre durch die Radioaktivität. Vortrag von H. Geitel (Braunschweig 1913).

nachweisen konnte, eine verhältnismäßig starke Radioaktivität besitzen. Dasselbe gilt von gewissen Ablagerungen derselben, wie dem medizinisch wertvollen Fangoschlamm. Da man besonders der von den radioaktiven Stoffen ausgehenden Emanation diese Wirkungen zuschrieb, so hat man neuerdings Inhalatorien eingerichtet, in denen nervöse, rheumatische, gichtische Kranke der Einwirkung der Emanation ausgesetzt werden. Für die Bekämpfung der Krebskrankheiten hat man sich von der Einwirkung der Radiumstrahlen Erfolg versprochen, ohne daß diese Erwartungen bisher in sichere Erfüllung gegangen wären.

Um die Kenntnis der radioaktiven Erscheinungen im allgemeinen haben sich, außer den bereits Genannten, besonders F. Giesel, J. Elster und H. Geitel, Willy Marckwald, O. Hahn u. a. verdient gemacht.

Das Rutherford-Bohrsche Atom-Modell.

Noch in anderer als der bereits ausgeführten Richtung hat das Studium der Strahlungserscheinungen zu einer Vertiefung der Atomtheorie geführt.

Bekanntlich war man lange Zeit über die Natur der Röntgen-Strahlen nicht im Klaren. Da es nicht gelang, Beugungserscheinungen an ihnen zu beobachten, so konnte die Frage, ob sie wie das Licht in einer Wellenbewegung bestehen, nicht beantwortet werden. Damit war aber kein Beweis gegen die Wellennatur der Röntgenstrahlen gegeben, vielmehr konnte das negative Ergebnis dadurch bedingt sein, daß ihre Wellenlängen viel kleiner sind als die der Lichtstrahlen, und daß daher die feinsten herstellbaren Gitter nicht fein genug waren, um Beugungserscheinungen an ihnen hervorzurufen.

Vor Kurzem hat nun die Frage durch M. v. Laue eine überraschende Lösung gefunden. Er benutzte die außerordentlich feinen molekularen Raumgitter, welche die Struktur der Kristalle bilden. Einen gitterförmigen Aufbau der Kristalle hat schon der französische Mineraloge Hauy (1743—1822) angenommen. Der Grundgedanke seiner Theorie ist dann später durch P. v. Groth weiter entwickelt worden, welcher die einzelnen Atome als Bausteine der Kristalle betrachtete. Zwischen diesen Bausteinen müssen Zwischenräume sein, und mit ihrer Hilfe konnte Laue in der Tat

Beugungsspektren der Röntgenstrahlen erhalten. Dadurch wurde einerseits deren vermutete Wellennatur erwiesen, andrerseits konnte auch die nähere Struktur der Kristalle festgestellt werden. Diese wurde mit gleichem Ergebnis von Paul Pfeiffer auf chemischem Wege ermittelt. Danach befinden sich beispielsweise in einem Kochsalzkristall die Natrium- und die Chloratome in den Ecken von Würfeln derartig, daß jedes Natriumatom von 6 Chloratomen umgeben ist, und jedes Chloratom von 6 Natriumatomen.

Durch Ausmessung der Beugungsspektren war es nun aber auch möglich, die Wellenlängen der Röntgenstrahlen zu bestimmen. Die Wellenlänge der äußersten roten Strahlen beträgt 7600 Angström-Einheiten (1 A. E. $= 10^{-8}$ cm), die der äußersten violetten Strahlen 3800 A. E. Das Spektrum des sichtbaren Lichtes umfaßt daher das Intervall von ungefähr einer Oktave. Im äußersten Ultraviolett konnten noch Wellenlängen von etwa 1000 A. E. gemessen werden. — Für die Röntgenstrahlen dagegen ergaben sich Wellenlängen von viel geringerer Größenordnung, nämlich 0,3—1,5 A. E.; sie sind also 600—3000 mal kleiner als die der äußersten ultravioletten Lichtstrahlen.

Die nähere Untersuchung der Röntgen-Spektren hat dann zu einer Vorstellung vom Bau der Atome geführt, welche hauptsächlich von Rutherford und Bohr entwickelt wurde. Danach bestehen die elementaren Atome aus einem mit überschüssiger positiver Elektrizität geladenen Kern, der die Hauptmasse bildet, und um den sich negative Elektronen in kreisförmigen oder elliptischen Bahnen bewegen, so daß das Ganze eine Art Planetensystem darstellt. Die positiven Ladungen sind an den Kern fest gebunden, die kreisenden Elektronen dagegen frei beweglich, so daß sie unter Umständen auch aus dem Verbande des Atoms austreten können. Die Größe der Kernladung ist für jedes Element eine andere. Sie steht in direkter Beziehung zur Stellung des Elementes im periodischen System: das Wasserstoffatom hat 1 Kernladung, Helium 2, Lithium 3 etc., so daß die Zahl der Kernladungen gleich ist der Ordnungszahl des Elementes im periodischen System. Dem Uran, welches das größte von allen Atomgewichten und die Ordnungszahl 92 besitzt, kommen auch 92 Kernladungen zu. — In den neutralen Atomen ist die Zahl der positiven Kernladungen und der freien Elektronen die gleiche. Tritt ein negatives Elektron aus, so geht das Atom in den

Zustand eines einwertigen positiven Ions über; tritt umgekehrt ein negatives Elektron in den Atomverband ein, so entsteht ein einwertiges negatives Ion. So geht das neutrale Wasserstoffatom durch Austritt des in ihm kreisenden freien negativen Elektrons in das positive Wasserstoffion über; das neutrale Chloratom durch Zutritt eines negativen Elektrons in negatives Chlorion; das zweiwertige positive Calciumion entsteht durch den Austritt von zwei negativen Elektronen u. s. f.

Auch für die Fortentwicklung des periodischen Systems ist die Untersuchung der Röntgenspektren bedeutungsvoll geworden. Die Spektren der einzelnen Elemente erhält man, wenn die Elemente oder ihre Verbindungen als Antikathode in einer Röntgenröhre angebracht werden. Sie bestehen, wie die des sichtbaren Lichtes, aus einzelnen Linien, und wie bei diesem, so zeigen sich auch bei den Röntgenspektren zwischen den Linien der verschiedenen Elemente ganz bestimmte Beziehungen. Dadurch wurde es möglich, für die verschiedenen Elemente die einander entsprechenden Linien zu ermitteln. Für diese hat nun Moseley den Nachweis geführt, daß die Quadratwurzeln ihrer Schwingungszahlen lineare Funktionen ihrer Ordnungszahlen im periodischen System sind. Das gilt auch für diejenigen Elementenpaare, deren Atomgewichte sich dem periodischen System in seiner ursprünglichen Fassung nicht genau einordnen, Jod und Tellur, Argon und Kalium, Nickel und Kobalt. Der Ordnungszahl ist aber die Kernladung gleich, und so folgt also weiter, daß diese, und nicht das Atomgewicht, die fundamentale Größe ist, von der die Eigenschaften des Elementes abhängen. Danach sind diese Eigenschaften eine periodische Funktion der Kernladung, und dieses Gesetz gilt nicht näherungsweise, sondern in aller Strenge.

Die neueste Atomforschung scheint aber selbst die Proutsche Hypothese von der Ganzzahligkeit der Atomgewichte zu neuem Leben erwecken zu sollen. F. W. Aston hat aus den Ergebnissen der mit atmosphärischem Neon angestellten Kanalstrahlen-Analyse den Schluß gezogen, daß dieses Element, für welches das Atomgewicht zu 20,2 bestimmt worden war, ein Gemisch von zwei Isotopen mit den Atomgewichten 20,00 und 22,00 ist; und ebenso, daß Chlor mit dem Atomgewicht 35,46 aus zwei Isotopen mit den Atomgewichten 35 und 37 besteht. Dagegen erwiesen sich Wasserstoff, Helium, Kohlenstoff, Sauerstoff, Fluor, Phosphor,

Arsen als „reine", ungemischte Elemente, Quecksilber aber als ein Gemisch von 3—4, Krypton von mindestens 6, Xenon von 5 Isotopen. Bor soll aus B = 10 und = 11 bestehen, Silicium aus Si = 28 und 29, Brom aus Br = 79 und 81.

Im Jahre 1919 hat Sir Ernest Rutherford eine Reihe von Versuchen beschrieben, nach denen es ihm gelungen zu sein scheint, aus dem Stickstoffatom durch Aufprall von α-Teilchen ein Wasserstoffatom loszulösen, das relativ lose an den eigentlichen, aus drei Heliumatomen gebildeten Kern des Stickstoffatoms gebunden sein soll. Das wäre also eine Zerlegung des Stickstoffs in Helium und Wasserstoff. „Daß derartige Atomzerstörungen eintreten können, ist nicht verwunderlich, wenn man bedenkt, daß im zentralen Stoß eines α-Teilchens die stärksten Kräfte aufgewandt werden, über die wir überhaupt verfügen."

Durch elektrische Entladungen wird verdünnter Stickstoff nach Strutt in einen aktiven Zustand übergeführt (1911).

Die neuere Entwickelung der Valenzlehre.

Die Valenztheorie, welche auf organisch-chemischem Gebiete für die Systematik, vor allem aber für das Verständnis der Isomerie unschätzbare Dienste geleistet hat, erwies sich in der unorganischen Chemie viel weniger fruchtbar. Manche Schwierigkeiten, die sich hier anfangs ihrer Durchführung entgegenstellten, wurden zwar durch die Erkenntnis der wechselnden Valenz gehoben, aber es blieben noch wichtige Probleme, für die sie keine Lösung bot. Dahin gehörte die Frage nach der Natur der Hydrate, deren Bildung stets in stöchiometrischen Verhältnissen und oft unter beträchtlicher Wärmeentwickelung vor sich geht, so daß sie zweifellos als wahre chemische Verbindungen angesehen werden mußten. Ich erinnere da an die Hydrate der Schwefelsäure $H_2SO_4 . H_2O$ und $H_2SO_4 . 2H_2O$ und an die kristallwasserhaltigen Salze, wie den Kupfervitriol, $CuSO_4 . 5H_2O$; seine Bildung aus wasserfreiem Kupfersulfat und Wasser erfolgt ja mit solcher Energie, daß man das wasserfreie Salz zum Trocknen wasserhaltiger organischer Flüssigkeiten benutzt. Auch ist dieser Übergang mit dem auffallenden Farbenwechsel von Weiß in Blau verbunden. — Für diese Körper ließen sich keine Strukturformeln aufstellen, man begnügte sich, sie, im Gegensatze zu den atomistischen Verbindungen, als Molekularverbindungen, d. h. als Vereinigungen fertiger Molekeln zu kennzeichnen.

Eine andere Schwierigkeit boten die komplexen Verbindungen, wie Platinchlorwasserstoffsäure, H_2PtCl_6 und Kieselfluorwasserstoffsäure, H_2SiFl_6. Wollte man auch diese strukturchemisch formulieren, so müßte man in ihnen Platin und Silicium achtwertig annehmen, was für Silicium schon in Rücksicht auf seine Stellung in der vierten Gruppe des periodischen Systems unstatthaft erschien. Dahin gehörten

auch die zahlreichen Kobalt-Ammoniakverbindungen und viele andere.

Wie es auch sonst in unserer Wissenschaft oftmals der Fall war, so ist man solchen Fragen lange Zeit aus dem Wege gegangen — ein ähnliches Beispiel bietet die latente Vorgeschichte der Stereochemie. Es war dem Genius Alfred Werners vorbehalten, in dieses Dunkel hineinzuleuchten; die anfängliche Schwierigkeit ist durch ihn zu einer Quelle neuer Erkenntnis geworden.

Schon früher dachte man sich die als Molekularadditionen aufgefaßten Verbindungen dadurch entstanden, daß die strukturelle Bindung die Valenzkräfte der einzelnen Atome nicht vollständig erschöpft, so daß von den in sich geschlossenen Molekeln noch Anziehungkräfte ausgehen, welche sie befähigen, mit andern, ebenfalls geschlossenen Molekeln in Verbindung zu treten. Werner hat diesen sehr allgemein gehaltenen Gedanken aufgenommen, zugleich aber ihm eine klarere und bestimmtere Fassung gegeben. Die überschüssigen Valenzreste bezeichnete er als Nebenvalenzen. Dem Platinchlorid schrieb er zwei Nebenvalenzen zu, durch die es zwei Molekeln Chlorwasserstoff binden kann. Drückt man die Nebenvalenzen durch punktierte Linien aus, so erscheint die Platinchlorwasserstoffsäure zunächst unter dem Bilde $Pt \equiv Cl_4 ::: (HCl)_2$. Nachdem aber die Anlagerung erfolgt ist, verschwindet der Unterschied zwischen den einzelnen Chloratomen, diese treten mit dem Platin zu dem Komplex $[PtCl_6]$ zusammen, der aber noch so viel Affinität übrig behält, daß er zwei Wasserstoff- oder Kaliumatome binden kann als $[PtCl_6]H_2$, $[PtCl_6]K_2$ usw. Infolge ihrer innigen Bindung an das zentrale Platinatom haben nun die sämtlichen Chloratome ihre Ionisierbarkeit eingebüßt, während die außerhalb des Komplexes stehenden Wasserstoff- und Metallatome frei abdissoziieren können.

Im Jahre 1899 wiesen R. Abegg und G. Bodländer darauf hin, daß die Bildung komplexer Verbindungen von der Festigkeit abhängt, mit welcher ein Ion seine elektrische Ladung bindet. Je weniger fest diese Bindung ist, welche Abegg und Bodländer Elektroaffinität genannt haben, desto leichter können komplexe Verbindungen entstehen.

Die Bildung der Ammoniumsalze erklärte Werner folgendermaßen: die Nebenvalenzen des Stickstoffs bewirken zu-

nächst Anlagerung der Salzsäure, der dann die Komplexbildung folgt:

$$N \equiv H_3 \,.....\, HCl \longrightarrow [NH_4]Cl.$$

Das aus der Chlorwasserstoffsäure stammende Wasserstoffatom verliert durch den Eintritt in den Komplex seine Ionisierbarkeit, die dem außerhalb stehenden Chloratom erhalten bleibt.

Es zeigte sich nun, daß die Zahl der mit einem elementaren Atom zu einem Komplex verbundenen Atome oder Atomgruppen innerhalb einer Klasse von Verbindungen konstant ist. Werner bezeichnete sie als Koordinationszahl. In vielen Fällen wurde sie gleich 6 gefunden, wie in der Platinchlorwasserstoffsäure $[PtCl_6]H_2$ und der Kieselfluorwasserstoffsäure $[SiFl_6]H_2$. In den Ammoniumsalzen wie $[NH_4]Cl$ dagegen ist sie gleich 4, und ebenso in der Schwefelsäure $[SO_4]H_2$ und der Phosphorsäure $[PO_4]H_3$; in den komplizierten Molybdän- und Wolframcyansäuren $[Mo(CN)_8]H_4$ und $[W(CN)_8]H_4$ ist die Koordinationszahl 8.

Es können aber nicht nur einzelne Atome und Radikale in den Komplex eintreten, sondern auch in sich geschlossene Molekeln. So Ammoniak und Wasser in den Kobaltamminsalzen, wie in den Luteosalzen $[Co(NH_3)_6]X_3$ und den Roseosalzen $[H_2O\,.\,Co(NH_3)_5]X_3$, wo X ein ionisierbares Säureradikal bedeutet. Hier treten zuweilen merkwürdige Isomerien auf, für die es früher keine Erklärung gab. Einer der bekanntesten Fälle dieser Art war schon lange der des Chromchlorids, welches drei, durch ihre Farbe verschiedene Hydrate $CrCl_3\,.\,6H_2O$ bildet. In der wässerigen Lösung des graublauen Chlorides sind alle drei Chloratome ionisiert, alle drei werden durch Silbernitrat als Chlorsilber gefällt. Von den beiden grünen Hydraten reagiert das eine mit zwei, das andere nur mit einem Chloratom. Den drei Hydraten kommen daher die folgenden Formeln zu:

$$[Cr(OH_2)_6]Cl_3,\ [Cr(OH_2)_5Cl]Cl_2 + H_2O,\ [Cr(OH_2)_4Cl_2]Cl + 2H_2O$$

Die Bindung der außerhalb des Komplexes stehenden Wassermolekeln in den beiden grünen Hydraten wird freilich durch die Koordinationstheorie nicht erklärt. Auch sonst bieten die kristallwasserhaltigen Salze noch Schwierigkeiten. Um die große Zahl der Wassermolekeln in den Alaunen zu erklären, macht man geltend,

daß das Wasser bei gewöhnlicher Temperatur teilweise aus Doppelmolekeln besteht und schreibt den gewöhnlichen Alaun $[Al(H_4O_2)_6](SO_4)_2K$. Bei den *Vitriolen* trägt man dem Umstande Rechnung, daß in ihnen gewöhnlich eine Molekel Wasser fester gebunden ist als die übrigen, was durch die Formeln $[Cu(H_2O)_4]SO_4 . H_2O$ mit der Koordinationszahl 4 und $[Fe(H_2O)_6]SO_4 . H_2O$ mit der Koordinationszahl 6 zum Ausdrucke gebracht wird. — Mit welchem Rechte aber nimmt man in den Vitriolen einfache, in den Alaunen doppelte Wassermolekeln an?

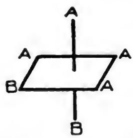
Besonders mannigfaltig sind die Erscheinungen der Komplexbildung bei den Ammoniakverbindungen der Metallsalze, welche schon vor *Werner* durch verschiedene andere Chemiker, besonders den Dänen S. M. *Jörgensen* eingehend studiert worden waren. *Werner* hat die Kenntnis dieser Körper durch zahlreiche neue Beispiele erweitert und vor allem ihre Isomerieverhältnisse aufgeklärt, wobei er zu dem Ergebnisse kam, daß hier stereochemische Erscheinungen eine wichtige Rolle spielen. Für Verbindungen mit der Koordinationszahl 4 bieten die *Platosammine* ein charakteristisches Beispiel. Es gibt zwei Reihen isomerer Platoverbindungen der allgemeinen Formel $(H_3N)_2PtX_2$, und sowohl Bildung als chemisches und physikalisches Verhalten beweisen, daß beiden dieselbe Strukturformel zukommt; ihre Isomerie entspricht der Cis- und Transform:

$$\begin{matrix} H_3N \\ H_3N \end{matrix} > Pt < \begin{matrix} Cl \\ Cl \end{matrix} \qquad\qquad \begin{matrix} H_3N \\ Cl \end{matrix} > Pt < \begin{matrix} Cl \\ NH_3 \end{matrix}$$

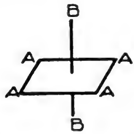
Cis-Form Trans-Form.

Hier wird also angenommen, daß die den Komplex bildenden Atome in einer Ebene liegen.

Für die Komplexe mit der Koordinationszahl 6 wurde dagegen geschlossen, daß das Metallatom sich im Mittelpunkte eines regulären Oktaeders befindet, die angelagerten Atome und Atomgruppen aber in den Ecken desselben. Die *Kobaltamminsalze* wurden, bei gleicher chemischer Bindung, in zwei isomeren Formen erhalten, z. B. die grünen *Praseo-* und die violetten *Violosalze* $[CoCl_2(NH_3)_4]X$. Die oktaedrische Anordnung ergibt für beide die folgenden Formeln, in denen A die Ammoniakmolekeln, B die Säurereste bedeuten.

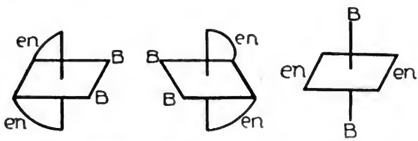


Kantenstellung: Cis



Achsenstellung: Trans.

Sind an dem koordinativen Aufbau des Komplexes zweiwertige Gruppen beteiligt, z. B. Äthylen, so tritt außer der Cis- und Transisomerie auch noch eine optische Isomerie auf. Werden in dem Komplex MeA_4B_2 die 4 Gruppen A_4 durch zwei Äthylengruppen ersetzt, so haben wir zunächst die Cis- und die Transform, von ersterer aber zwei nicht deckbare spiegelbild-isomere Formen, welche durch die folgenden Schemate erläutert werden, in denen en eine Äthylenmolekel bedeutet:



Nicht deckbare Cis-Formen Transform

Diese Forderung der Theorie wurde durch experimentelle Untersuchungen vollkommen bestätigt. Es konnten die Cis-Formen zahlreicher diesen Typen entsprechender Verbindungen in optisch aktive Spiegelbild-Isomere gespalten werden, während alle Versuche, auch die Trans-Isomeren zu spalten, erfolglos geblieben sind.

Bei den Verbindungen mit der Koordinationszahl 8 versetzte W e r n e r die an das Zentralatom angelagerten Gruppen in die Ecken eines Würfels.

Die Theorie der Kohlenstoffverbindungen hat am Ende des vorigen Jahrhunderts durch J o h a n n e s T h i e l e s Hypothese von den P a r t i a l v a l e n z e n eine wesentliche Vertiefung er-

fahren. Thiele machte im Jahre 1899 darauf aufmerksam, daß die Anlagerungen von Wasserstoff oder Halogen an Körper mit mehr als einer Doppelbindung anders verlaufen als man erwarten sollte. Schon früher hatte Fittig gefunden, daß die Piperinsäure nicht vier, sondern nur zwei Wasserstoffatome addiert, unter Bildung der α-Hydropiperinsäure:

$$CH_2\langle{}^{O}_{O}\rangle CH{:}CH\,.\,CH{:}CH\,.\,COOH + H_2 =$$
$$CH_2\langle{}^{O}_{O}\rangle CH_2\,.\,CH{:}CH\,.\,CH_2\,.\,COOH$$

Einen ähnlichen Reduktionsverlauf beobachtete Baeyer an der Dihydroterephthalsäure, was ihn veranlaßte, gemeinsam mit Rupe, die Additionsfähigkeit der Muconsäure zu untersuchen. Auch hier zeigte sich, daß nicht etwa vier Wasserstoff- oder Halogenatome aufgenommen werden, sondern nur zwei, und daß sie nicht an das erste und zweite, oder an das dritte und vierte Kohlenstoffatom der Reihe treten, sondern an das erste und vierte:

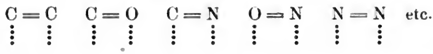
$$COOH\,.\,CH{:}CH\,.\,CH{:}CH\,.\,COOH + H_2 =$$
$$COOH\,.\,CH_2\,.\,CH : CH\,.\,CH_2\,.\,COOH$$

Die beiden Doppelbindungen zwischen dem ersten und zweiten und zwischen dem dritten und vierten Kohlenstoffatom verschwinden also, und es entsteht eine neue Doppelbindung zwischen dem zweiten und dritten Kohlenstoffatom.

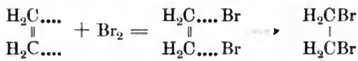
Thiele fügte dem noch weitere Beispiele hinzu, und erkannte, daß hier ein allgemeines Gesetz vorliegt, nach dem bei zwei benachbarten Äthylenbindungen die Addition stets an den Enden des ungesättigten Systems erfolgt.

Zur Erklärung dieses Erfahrungssatzes nahm er an, daß durch die Doppelbindung der Kohlenstoffatome ihr Verbindungsvermögen noch nicht voll beansprucht ist, daß vielmehr noch ein Valenzrest übrig bleibt, und daß dieser die Additionsfähigkeit zur Folge hat. Diesen Rest bezeichnete er als „Partialvalenz", und man erkennt leicht die Verwandtschaft dieses Begriffs mit dem der Nebenvalenzen Werners. Auch Thiele drückte diese überschüssigen Valenzreste durch punktierte Linien aus, er beschränkte ihre Annahme

aber nicht auf die Kohlenstoff-Doppelbindung, sondern dehnte sie auf zweifache Atombindungen überhaupt aus:

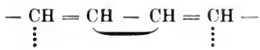


Die Addition denkt er sich nun als einen Vorgang, der durch das folgende Schema erläutert wird:



Das Brom wird also zuerst durch die Wirkung der Partialvalenzen angelagert, bemächtigt sich dann aber der gesamten Valenz, so daß die doppelte Kohlenstoffbindung in eine einfache Bindung übergeht.

Zur Erklärung der an Verbindungen vom Typus der *Muconsäure* gemachten Beobachtungen nimmt *Thiele* weiter an, daß sich die Partialvalenzen des zweiten und dritten Kohlenstoffatoms gegenseitig sättigen, wodurch zunächst eine besondere Art Doppelbindung zwischen diesen beiden Kohlenstoffatomen entsteht, die er als „*inaktive Doppelbindung*“ bezeichnet:



Dem ganzen System von Bindungen erteilte er den Namen „*konjugierte Doppelbindungen*“. Es ergab sich nun von selbst, daß die Anlagerung von Halogen- oder Wasserstoffatomen nur am ersten und vierten Kohlenstoffatom erfolgen kann; wenn dadurch die Doppelbindungen zwischen 1 und 2, 3 und 4 in einfache Bindungen übergehen, so werden am zweiten und dritten Kohlenstoffatom so viel Valenzbeträge frei, daß die inaktive Doppelbindung in eine echte Doppelbindung übergeht:

$$— CH_2 — CH = CH — CH_2 —$$

Ähnliche Verhältnisse ergaben sich auch für die Doppelbindungen zwischen Kohlenstoff und andern Elementen, wie es die Theorie der Partialvalenzen erwarten ließ.

Anknüpfend an die Theorie *Thieles* entwickelte E. *Knoevenagel* in den Jahren 1900 und 1903 Anschauungen über das

Wesen der Doppelbindungen, bei denen er von bestimmten Annahmen über die Art der intramolekularen Atombewegungen ausging. Danach sollten bei konjugierten Systemen die einfachen und Doppelbindungen Schwingungen ausführen, welche von selbst zu den an solchen Körpern festgestellten Additionen führen. Für das Benzol kam Knoevenagel zu einer Vorstellung, welche ungefähr mit Kekulés Oszillations-Hypothese übereinstimmt. Auf Grund dieser Annahme vermutete er eine feinere Art der Isomerie, welche allerdings bisher mit Sicherheit noch nicht nachgewiesen werden konnte, und die er als „Motoisomerie" bezeichnete. Er hoffte, daß manche Fälle, die bisher als physikalische Isomerie gelten, einmal dadurch ihre Erklärung finden können.

Im Jahre 1914 suchte A. v. Weinberg zu zeigen, „daß es durch Annahme rotierender und vibrierender Atombewegungen gelingt, die chemischen Eigenschaften und Reaktionen, die Verbrennungswärmen und Molekularrefraktionen der organischen Körper in einem System zu vereinigen, und eine Reihe von Problemen, wie die Theorie des Benzols, der Desmotropie, des asymmetrischen Kohlenstoffatoms, der optischen Aktivität und der Farbe von einem einheitlichen Gesichtspunkt aus zu begreifen." Er hat diese Gedanken in seinem Werke „Kinetische Stereochemie der Kohlenstoffverbindungen" (Braunschweig 1914) ausführlich dargelegt.

Vor kurzem hat A. Hantzsch die Wernersche Koordinationstheorie auch auf die Carbonsäuren und ihre Salze angewandt. Er weist darauf hin, daß die üblichen Strukturformeln für die ionisierbaren freien Säuren und Salze einerseits und die nichtionisierbaren Ester andrerseits keine Rechenschaft von dem verschiedenen Verhalten dieser Körper geben, und daß sie die Säuren R.CO.OH als Hydroxylverbindungen erscheinen lassen, während aus ihnen doch nicht OH'-, sondern H'-Ionen abdissoziieren. Für die Ester hält er daher an der bisherigen Formulierung I fest, dagegen nimmt er an, daß die freien Säuren in den beiden Formen II und III auftreten, welche

$$\underset{\text{I}}{R.C{\lessdot}^{O}_{OR}} \qquad \underset{\text{II}}{R.C{\lessdot}^{O}_{OH}} \rightleftharpoons \underset{\text{III}}{R.C{<}^{O}_{O}\Big\}H} \qquad \underset{\text{IV}}{R.C{<}^{O}_{O}\Big\}Me}$$

sich ineinander umwandeln können und in ionisierenden Lösungsmitteln im Gleichgewichte sind. Die Salze erhalten die Formel IV, die der Koordinationsformel III der Säuren entspricht. Danach sind die Verbindungen II Pseudosäuren, welche erst durch Umlagerung in die wahren Säuren der Salzbildung fähig werden. Diese III und die Salze IV werden zu komplexen Verbindungen, deren abdissozierbare Bestandteile außerhalb des Komplexes stehen. — Die Richtigkeit dieser Auffassung hat *Hantzsch* spektrometrisch bestätigt. Man erkennt, daß sie auch auf anorganische Sauerstoffsäuren anwendbar ist.

Eine andere Fortentwickelung der Valenzlehre betraf den *Sauerstoff*. Da dieses Element in der sechsten Gruppe des periodischen Systems steht, sollte man annehmen, daß es, ebenso wie Schwefel, nicht nur zweiwertig, sondern auch vier- und sechswertig auftreten kann. Eine erste Wahrnehmung in dieser Richtung machte *Friedel* schon im Jahre 1875 durch die Darstellung einer Verbindung des *Methyläthers* mit Salzsäure $(CH_3)_2O\,.\,HCl$. Er zog schon damals den Schluß, daß der *Sauerstoff* in dieser Verbindung *vierwertig* ist:

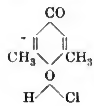
$$\begin{matrix} CH_3 \searrow & & \nearrow H \\ & O & \\ CH_3 \nearrow & & \searrow Cl \end{matrix}$$

Im folgenden Jahre beschrieben *Baeyer* und *Emil Fischer* Verbindungen des *Fluoresceins* und *Orcinphthaleins* mit Schwefelsäure und Salzsäure, und bald darauf lenkte *van't Hoff* in seinen, 1878 erschienenen „Ansichten der organischen Chemie" die Aufmerksamkeit auf die auch hier sich kundgebende Analogie im Verhalten des Sauerstoffs und des Schwefels. Er betonte besonders, daß bei beiden Elementen die dritte und vierte Valenz von wesentlich anderer Art ist als die erste und zweite. Die Verbindungen des vierwertigen Schwefels sind von stark basischem Charakter, wie er sich in den *Trialkylsulfoniumsalzen*

$$\begin{matrix} R \searrow & & \nearrow R \\ & S & \\ R \nearrow & & \searrow Hal \end{matrix}$$

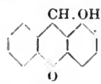
geltend macht; und auch der vierwertige Sauerstoff zeigt deutliche, wenn auch weniger stark basische Eigenschaften. — In den folgenden Jahren wurden dann noch einige weitere Beobachtungen entsprechender Art bekannt.

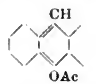
Diese Tatsachen fanden aber damals wenig Beachtung. Größere Aufmerksamkeit erregten sie erst, als um die Wende des Jahrhunderts ihre Zahl sich beträchtlich mehrte. Im Jahre 1899 stellten Collie und Tickle salzartige Verbindungen des Dimethylpyrons mit Säuren dar, in denen sie den Sauerstoff vierwertig, und als solchen mit basischen Eigenschaften begabt, annahmen. Demgemäß formulierten sie das salzsaure Salz:



Solche Körper bezeichneten sie, in Analogie mit den Ammoniumsalzen, als „Oxoniumsalze".

Unmittelbar darauf vertrat F. Kehrmann eine entsprechende Ansicht über die Konstitution der Oxazin- und Thiazinfarbstoffe. Im Jahre 1901 zeigte dann Werner, daß das Xanthydrol, I gelbe Salze bildet, denen er die folgende Formel II erteilte:

I 

II 

Eine systematische Bearbeitung dieses neu erschlossenen Gebietes erfolgte aber erst durch Baeyer und Villiger, welche gleichfalls im Jahre 1901 den Nachweis führten, daß alle Klassen organischer Sauerstoffverbindungen basische Eigenschaften besitzen, die bei vielen freilich nur unter besonderen Bedingungen zu Tage treten. Im allgemeinen sind die Oxoniumverbindungen schwache Basen, sie bilden meist nur mit komplexen Säuren, wie Ferro- und Ferricyanwasserstoffsäure, Cobalticyanwasserstoffsäure, Platinchlorwasserstoffsäure wohl charakterisierte kristallisierbare Salze. Ihnen hat später Karl A. Hofmann noch die Überchlorsäure hinzugefügt. Im Dimethylpyron sind aber die basischen Eigenschaften des vierwertigen Sauerstoffs soweit gesteigert, daß seine Salze aus wässeriger Salzsäure umkristallisiert werden können.

Die Lehre vom vierwertigen, mit basischen Eigenschaften ausgestatteten Sauerstoffatom wurde durch diese Untersuchungen fest

gegründet, und sie hat durch zahlreiche neuere Arbeiten, besonders von Decker, immer neue Bestätigungen erhalten. Ein sechswertiges Sauerstoffatom, wie es das periodische System fordert, ist freilich bisher nicht bekannt. Sind schon die dritte und vierte Valenz des Sauerstoffs schwächer als die beiden ersten, so wird man wohl schließen müssen, daß die fünfte und sechste noch schwächer sind, und daß bisher die Bedingungen, unter denen sie wirksam werden, noch nicht aufgefunden wurden. Ähnlich ist es ja beim Fluor, von dem man keine Sauerstoffverbindungen kennt, und das trotz seiner Stellung in der siebenten Gruppe, und abweichend von den andern Halogenen, bisher nur als einwertiges Element bekannt ist.

Für den Kohlenstoff war lange Zeit die Annahme der unveränderlichen Vierwertigkeit unbestritten, und nur das Kohlenoxyd wurde unter den vielen Tausenden von Kohlenstoffverbindungen als einzige Ausnahme anerkannt. Da trat der Amerikaner J. U. Nef im Jahre 1890 mit der Ansicht hervor, daß außer dem Kohlenoxyd auch die Blausäure, die Isonitrile, die Knallsäure und die substituierten Acetylene zweiwertigen Kohlenstoff enthalten:

$$C = O \quad C = NH \quad C = NR \quad C = N.OH \quad HC - CCl$$

Die vielfach bedeutende Reaktionsfähigkeit dieser Verbindungen, auch ihre Giftigkeit schrieb er den ungesättigten Valenzeinheiten des zweiwertigen Kohlenatoms zu. — Nef hat für diese Auffassung experimentelle Begründungen gegeben, und sie wird wohl jetzt im allgemeinen von den Chemikern geteilt.

Während die Annahme des zweiwertigen Kohlenstoffatoms wesentlich aus theoretischen Überlegungen hervorging, führte zehn Jahre später eine überraschende Entdeckung zu einer andern Folgerung über die Valenz des Kohlenstoffs, welche sogleich das lebhafte Interesse der Chemiker erregte und mancherlei Diskussionen veranlaßte. Im Jahre 1900 war Nefs Landsmann M. Gomberg mit Versuchen zur Darstellung des Hexaphenyläthans beschäftigt, zu welchem Zwecke er fein zerteilte Metalle auf Triphenylmethylchlorid und -bromid einwirken ließ, um die folgende Umsetzung herbeizuführen:

$$2(C_6H_5)_3CCl + 2Cu = Cu_2Cl_2 + \begin{matrix}(C_6H_5)_3 . C \\ | \\ (C_6H_5)_3 . C\end{matrix}$$

Als der Versuch in sauerstoffreier Atmosphäre ausgeführt wurde, erhielt er auch einen Körper von der erwarteten Zusammensetzung, aber sehr auffallenden Eigenschaften. An sich farblos, färbte er sich an der Luft gelb und gab auch gelbe Lösungen. Vor allem aber zeigte er ein sehr starkes Additionsvermögen. An der Luft nahm er rasch Sauerstoff auf und ging in ein Peroxyd $(C_6H_5)_3 . C . O . O . C . (C_6H_5)_3$ über, Jodlösung entfärbte er augenblicklich unter Bildung von Triphenylmethyljodid. G o m b e r g betrachtete den Körper daher als das f r e i e R a d i k a l - T r i p h e n y l m e t h y l mit d r e i w e r t i g e m K o h l e n s t o f f ; seine Vereinigung mit Jod formulierte er:

$$2\ \begin{matrix} C_6H_5 \diagdown \\ C_6H_5 - \\ C_6H_5 \diagup \end{matrix} C + J_2 = 2\ \begin{matrix} C_6H_5 \diagdown \\ C_6H_5 - \\ C_6H_5 \diagup \end{matrix} CJ$$

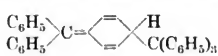
Auch mit Natrium verbindet sich das Triphenylmethyl zu $(C_6H_5)_3CNa$, welches sich mit Methyljodid zu Triphenyläthan $(C_6H_5)_3 . C . CH_3$ umsetzt.

Die auffallende Erscheinung, daß der im festen Zustande farblose Körper sich mit gelber Farbe löst, fand eine teilweise Erklärung durch die Erkenntnis, daß er in zwei Formen existiert, einer gelben, monomolekularen und einer farblosen, bimolekularen. Die letztere ist das ursprünglich von G o m b e r g gesuchte H e x a p h e n y l ä t h a n. In Lösung befinden sich beide Formen im Gleichgewicht:

$$(C_6H_5)_3C . C(C_6H_5)_3 \rightleftharpoons 2(C_6H_5)_3C$$

Wie die Molekulargewichtsbestimmungen ergaben, ist in den Lösungen die bimolekulare Form bedeutend überwiegend.

Die Farbe der monomolekularen Form war damit aber noch nicht erklärt, da die Formel $(C_6H_5)_3C$ keinen Chromophor enthält. Von verschiedenen Seiten wurde deshalb versucht, dem durch eine chinoide Formulierung Rechnung zu tragen; am meisten Beachtung fand wohl ein Vorschlag von P. J a c o b s o n , nach welchem dem gelben Kohlenwasserstoff die folgende Formel erteilt werden sollte:



Dem widersprach aber die monomolekulare Natur der gelben Verbindung, welche besonders noch durch W. Schlenk und Mair, und durch J. Piccard bestätigt wurde. Es blieb daher nur der Schluß übrig, daß das freie Radikal $(C_6H_5)_3C$ auch ohne Chromophor im gewöhnlichen Sinne gefärbt ist, eine Folgerung, welche Schlenk an den Körpern

$$\begin{array}{r} C_6H_5 \searrow \\ C_6H_5 \rightarrow C \\ C_6H_5 . C_6H_4 \nearrow \end{array} \qquad \begin{array}{r} C_6H_5 \searrow \\ C_6H_5 . C_6H_4 \rightarrow C \\ C_6H_5 . C_6H_4 \nearrow \end{array} \qquad \begin{array}{r} C_6H_5 . C_6H_4 \searrow \\ C_6H_5 . C_6H_4 \rightarrow C \\ C_6H_5 . C_6H_4 \nearrow \end{array}$$

und ähnlichen bestätigen konnte.

Die Existenz freier Radikale mit dreiwertigem Kohlenstoff war also nicht mehr zu bezweifeln. Aber das starke Additionsvermögen dieser Körper ließ deutlich erkennen, daß sich der dreiwertige Kohlenstoff in einem metastabilen Zustande befindet und daher ein starkes Bestreben hat, in den stabilen vierwertigen Zustand überzugehen. Die Färbung mußte dem dreiwertigen Kohlenstoffatom als solchem zugeschrieben werden, welches also in diesen Verbindungen als Chromophor wirkt.

Im Jahre 1911 zeigte H. Wieland, daß durch Depolymerisation des Tetraphenylhydrazins das freie Radikal Diphenylstickstoff $(C_6H_5)_2N$ gebildet wird, welches also zweiwertigen Stickstoff enthält. Es ist, ebenso wie das Triphenylmethyl, gefärbt, aber noch viel unbeständiger als dieses.

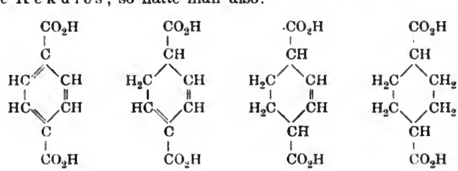
Johannes Thiele, geboren am 13. Mai 1865 in Ratibor, war ein Schüler Volhards in Halle, wurde dessen Vorlesungsassistent und 1892 Privatdozent; 1893 kam er als außerordentlicher Professor zu Baeyer nach München, 1902 wurde er, als Nachfolger Fittigs, ordentlicher Professor der Chemie in Straßburg. Am 17. April 1918 ist der erst 53jährige einem schweren Herzleiden zum Opfer gefallen. Seine Habilitationsschrift behandelte die Entdeckung des Nitro- und Amidoguanidins, welche ihn zu neuen Darstellungen des Hydrazins und der Stickstoffwasserstoffsäure führte. Thieles Theorie der Partialvalenzen wurde schon besprochen; sein Versuch ihrer Anwendung auf die Theorie des Benzols wird gleich erwähnt werden. Von seinen sonstigen, sehr umfassenden Arbeiten nenne ich noch: die Entdeckung der Fulvene, welche als gefärbte

Kohlenwasserstoffe von Wichtigkeit für die Theorie der Färbung sind, sowie die Jodoso-, Jodo- und Jodoniumverbindungen der aliphatischen Reihe.

Thiele war ein ausgezeichneter Lehrer, auch sonst sehr anregend; er hat viele und weite Reisen gemacht, von denen er sehr interessant zu erzählen wußte. — Nach Volhards Tode übernahm er die Redaktion von Liebigs Annalen der Chemie. — Im Kriege leistete er dem Vaterlande einen wichtigen Dienst durch die lange vergeblich gesuchte Auffindung eines wirksamen Schutzes gegen das bei der Explosion von Granaten auftretende, in geschlossenen Räumen so verderbliche Kohlenoxyd: als solches wurde auf seinen Vorschlag übermangansaures Silber eingeführt.

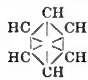
Das Benzolproblem in der Gegenwart.

Durch seine in den Jahren 1886—1890 durchgeführten Untersuchungen über den Succinylobernsteinsäureester und die Hydrierungsprodukte der Terephthalsäure hatte Baeyer die Ladenburgsche Prismenformel des Benzols widerlegt. Danach blieb von den verschiedenen für die Konstitution des Benzolkerns aufgestellten Formeln nur die Kekulés übrig. Doch hielt Claus noch an seiner „Diagonalformel" fest, welche er dadurch zu retten suchte, daß er die peripherischen und die diagonalen Bindungen für verschieden erklärte. Gegen Kekulés Annahme der 3 Doppelbindungen bestand noch der Einwand, daß hiernach das Benzol einen stark ungesättigten Charakter haben müßte, während tatsächlich sein Additionsvermögen ein viel trägeres ist als das der aliphatischen Äthylenkörper. Wollte man trotzdem an der Kekuléschen Formel festhalten, so mußte man annehmen, daß die Additionsfähigkeit der Doppelbindungen durch die Ringbildung geschwächt wird. Diese schon an sich wenig wahrscheinliche Annahme wurde aber durch die Untersuchungen Baeyers bestimmt widerlegt. Bekanntlich sind die Äthylenkörper sehr empfindlich gegen Oxydationsmittel, während der Benzolkern dagegen besonders widerstandsfähig ist. Baeyer stellte nun in dieser Hinsicht bei den hydrierten Benzolderivaten ein sehr merkwürdiges Verhältnis fest. Die Terephthalsäure bildet durch Aufnahme von Wasserstoff nacheinander eine Di-, Tetra- und Hexahydrosäure; formulierte man die Terephthalsäure im Sinne Kekulés, so hatte man also:



Während nun die Terephthalsäure gegen eine mit Natriumcarbonat versetzte Permanganatlösung sehr beständig ist, werden die Di- und Tetrahydrosäure durch dieses Reagens schon in der Kälte augenblicklich oxydiert, die Hexahydrosäure besitzt dagegen wieder die Beständigkeit der gesättigten Verbindungen. Entsprechende Unterschiede zeigten sich im Additionsvermögen gegen Brom. Diese Erfahrungen ließen deutlich erkennen, daß der Ringschluß den ungesättigten Charakter der Doppelbindungen in keiner Weise beeinträchtigt. Die Annahme dreier Doppelbindungen im Benzolkern schien dadurch beseitigt.

Baeyer griff deshalb auf die Clausche Diagonalformel zurück, gab ihr aber eine andere Deutung. Er stellte die Konstitution des Benzols durch seine „zentrische Formel“

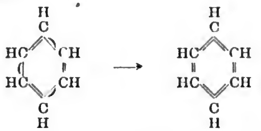


dar, welche übrigens kurz vorher auch von Armstrong vorgeschlagen worden war. Im Sinne Baeyers sollte diese Formel die Auffassung darstellen, daß die überschüssigen Valenzen der sechs Kohlenstoffatome nach dem Mittelpunkte des Ringes gerichtet sind und sich hier nur in einem Drucke geltend machen, der nach außen keine Wirkung ausübt, aber die Festigkeit der Molekel erhöht. Diesen nach innen gerichteten Druck kann man etwa mit der Oberflächenspannung in einem Wasser- oder Quecksilbertropfen vergleichen.

Die Schlußfolgerungen Baeyers erhielten bald darauf eine Stütze durch die Untersuchungen von F. Stohmann über die Verbrennungswärmen von Benzolkörpern und ihren Hydrierungsprodukten. Während die Anlagerung von Wasserstoff an Äthylenbindungen in der Fettreihe stets exotherm verläuft, zeigte er, daß der Übergang eines Benzolkörpers in eine Dihydroverbindung eine endotherme Reaktion ist; die weitere Anlagerung von Wasserstoff unter Bildung von Tetra- und Hexahydroverbindungen erfolgt dann, wie in der Fettreihe, unter Entwickelung von Wärme.

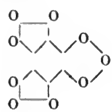
Aber die Frage nach der inneren Verankerung des Benzolkerns war damit noch nicht zur endgültigen Erledigung gekommen. Auf Grund seiner Theorie der Partialvalenzen erörterte Thiele 1899 die Konstitution des Benzols. Nimmt man in diesem nach Kekulé drei Doppelbindungen an, so erscheint der Benzolkern als ein

System konjugierter Doppelbindungen, deren Partialvalenzen sich gegenseitig sättigen:



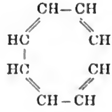
Dadurch verschwindet aber der ungesättigte Charakter, „und wenn man sich ein System konjugierter Doppelbindungen in der offenen Kette unter dem Bilde eines Magneten darstellt, so wäre das Benzol mit einem ringförmigen pollosen Magneten vergleichbar. Damit verschwindet auch der Unterschied zwischen den o-Stellungen 1,2 und 1,6, welche Kekulé durch seine bekannte Oszillationshypothese zu überwinden suchte."

Im Jahre 1905 hat C. Harries auch das Verhalten des Benzols gegen Ozon zur Beurteilung seiner Konstitution herangezogen. Wie er schon früher festgestellt hatte, kann sich Ozon an die Äthylenbindung anlagern, so daß diese Reaktion zum Nachweis doppelt gebundener Kohlenstoffatome benutzt werden kann. Da er nun von dem Benzol ein Triozonid



erhielt, so betrachtete er dies als eine Bestätigung der Kekuléschen Formel.

Von einem ganz neuen Gesichtspunkte wurde die vielumstrittene Frage im Jahre 1911 durch R. Willstätter und E. Waser behandelt. Sie stellten durch Abbau des in der Granatwurzelrinde vorkommenden Pseudopelletierins das Cyklooktatetraen dar:



Dieser Kohlenwasserstoff hat dieselbe Konstitution wie das Benzol nach Kekulés Formel, nur daß er statt der sechs CH-Gruppen des Benzols deren acht enthält. Sein Verhalten ist aber ein ganz anderes. Er addiert viel leichter Wasserstoff, reduziert heftig Permanganat und addiert Brom sofort; er ist nicht leicht substituierbar, durch Salpeterschwefelsäure wird er nicht nitriert, sondern verharzt. Das Cyklooktatetraen ist also eine ausgesprochen ungesättigte Verbindung mit abwechselnd vier einfachen und vier doppelten Kohlenstoffbindungen. Willstätter und Waser schließen daraus, daß das Benzol nicht nach der Kekuléschen Formel konstituiert sein kann, auch nicht nach der durch Thiele modifizierten. „Die Eigenschaften des Cyklooktatetraens sind unvereinbar mit dem Bilde vom pollosen Magneten," und als besten Ausdruck für die Konstitution des Benzolkerns erklären sie die zentrische Formel von Armstrong und Baeyer. Die Frage, warum sich beim Achtring nicht ebenso wie beim Sechsring der zentrische Zustand herstellt, beantworten sie dahin, daß zwischen den beiden Ringen ein Unterschied in der Entfernung der Kohlenstoffatome vom Mittelpunkte besteht. Diese ist beim regulären Achteck fast ein Drittel größer als die zwischen den benachbarten Kohlenstoffatomen, während beim regulären Sechseck beide gleich sind; offenbar kann sich bei der größeren Entfernung des Mittelpunktes die zentrische Absättigung nicht einstellen.

Im Naphthalin liegen etwas abweichende Verhältnisse vor. Wie besonders die Untersuchungen von E. Bamberger gezeigt haben, ist es reaktionsfähiger als Benzol, nimmt aber nur vier Addenden auf, welche sich an den einen der beiden Benzolkerne anlagern. Analog ist sein Verhalten bei der Oxydation, durch die es in Phthalsäure übergeführt wird. Willstätter und Waser schreiben deshalb dem Naphthalin die folgende Formel zu, die übrigens schon vorher C. Harries aus dem Verhalten des Naphthalins zu Ozon abgeleitet hatte:



Danach enthält es einen echt aromatischen und einen olefinisch konstituierten Kern. Diese unsymmetrische Formulierung läßt allerdings Isomerien möglich erscheinen, welche nicht beobachtet sind,

„und sie nötigt zu der Annahme, daß sich in jedem Substitutionsprodukt eine der beiden möglichen Gruppierungen einstellt".

Für das Anthracen ist neuerdings, neben der bisher üblichen Formel I, eine 1891 von Armstrong vorgeschlagene orthochinoide Formel II

I  II 

in Betracht gezogen worden. Für diese sind O. Hinsberg, R. Scholl, W. Schlenk aus rein chemischen Gründen eingetreten, der letzte auf Grund der von ihm festgestellten Tatsache, daß das Anthracen mit besonderer Leichtigkeit Natrium addiert. 1920 hat nun K. v. Auwers die orthochinoide Anthracenformel durch spektrochemische Messungen bestätigt. — Bald darauf hat er eine ähnliche Formel für das Naphthalin diskutiert:



Als eine endgültige Lösung des Benzolproblems sind aber wohl alle diese interessanten Versuche noch nicht zu betrachten.

Eine andere Frage, die in der letzten Zeit mehrfach erörtert wurde, ist die nach den Regelmäßigkeiten der Substitution bei dem Benzol und seinen Derivaten. Im Jahre 1866 hatte Beilstein gezeigt, daß bei den Homologen des Benzols die Chlorierung in der Kälte und in Gegenwart von Chlorüberträgern wesentlich im Kern, beim Siedepunkte aber in der Seitenkette erfolgt. So entsteht aus Toluol im ersten Falle o- und p-Chlortoluol, $C_6H_4Cl.CH_3$, im zweiten nacheinander Benzylchlorid, $C_6H_5.CH_2Cl$, Benzalchlorid, $C_6H_5.CHCl_2$, und Benzotrichlorid, $C_6H_5.CCl_3$.

Gesetzmäßigkeiten hinsichtlich der Substitution im Benzolkern selbst sind 1874 von W. Körner, darauf 1875 in ähnlichem Sinne von H. Hübner und 1876 von E. Noelting ausgesprochen worden. Sie ließen sich dahin zusammenfassen, daß ein im Benzolkern bereits vorhandener negativer Substituent, wie NO_2, SO_3H und COOH einen zweiten Substituenten in die Metastellung „dirigiert", NH_2, CH_3, OH, Cl, Br dagegen hauptsächlich in die Para- und daneben in die Orthostellung. So gibt Benzoesäure

mit Salpetersäure m-Nitrobenzoesäure, mit Brom m-Brombenzoesäure, Toluol aber o- und p-Nitrotoluol. Diese Regeln erwiesen sich aber keineswegs als absolut. Bei energischer Nitrierung des Benzols entsteht zwar als Hauptprodukt das längst bekannte m-Dinitrobenzol; aber seit 1874 wissen wir durch die Untersuchungen von Zincke und von Körner, daß daneben auch kleine Mengen der o- und p-Verbindung gebildet werden. Und während bei der Nitrierung des Toluols in überwiegender Menge o- und p-Nitrotoluol entstehen, wiesen Monnet, Reverdin und Noelting 1879 im technischen Nitrotoluol kleine Mengen m-Nitrotoluol nach. So sind denn auch später verschiedene andere Fassungen der Substitutionsgesetze vorgeschlagen worden, welche aber auch nicht allgemein anwendbar waren. Körner hat auch schon versucht, die Stärke des orientierenden Einflusses der verschiedenen Substituenten zu bestimmen. Ferner wies er darauf hin, daß der lockernde Einfluß, den die Nitrogruppe auf die Halogene ausübt, nur vorhanden ist, wenn sich beide Substituenten in der Ortho- oder Parastellung befinden, nicht aber wenn sie in Metastellung stehen.

In jüngster Zeit hat A. F. Holleman die ganze Frage systematisch bearbeitet und das Ergebnis seiner Studien in dem Werke „Die direkte Einführung von Substituenten in den Benzolkern" (Leipzig 1910) zusammenfassend dargestellt. Er hat Methoden ausgearbeitet, mit deren Hilfe er in möglichst vielen Fällen die Mengenverhältnisse der nebeneinander entstehenden Isomeren bestimmte. — Schon aus den früher festgestellten Tatsachen konnte man schließen, daß die Stelle, an welcher ein zweiter Substituent in das Benzol eintritt, wesentlich durch die Natur des bereits vorhandenen bestimmt wird und nicht, oder nur untergeordnet, durch die des neu eintretenden Substituenten. Daß beim Eintritt eines zweiten oder dritten Substituenten die möglichen Isomeren in ungleicher, oft sehr ungleicher Menge entstehen, führte Holleman auf die verschiedene Geschwindigkeit zurück, mit der sie sich bilden. Aus den Mengenverhältnissen schloß er daher auf die Bildungsgeschwindigkeiten der Isomeren. Auf Grund der teils von ihm, teils von anderen ermittelten Daten stellte er dann folgende Sätze auf: 1. Die Substitutionsgeschwindigkeit nach p-o-Stellen ist viel größer als die nach m-Stellen; 2. die Reihenfolge dieser Geschwindigkeiten für die nach p-o-Stellen dirigierenden Substituenten ist $OH > NH_2 > Cl > J > Br > CH_3$;

3. die Reihenfolge für die nach m-Stellen dirigierenden Substituenten ist $CO_2H > SO_3H > NO_2$. — Auf Grund dieser Sätze versuchte er nun, voraus zu bestimmen, welche Isomere sich als Haupt- und Nebenprodukte bilden werden, wenn in eine Verbindung C_6H_4AB ein dritter Substituent C eintritt, und er konnte feststellen, daß in zahlreichen Fällen eine weitgehende Übereinstimmung zwischen seinen Voraussagen und dem Versuche besteht.

Ein Grund, weshalb gewisse Substituenten hauptsächlich nach o-p, andere nach m orientieren, läßt sich nicht angeben. Über den Substitutionsvorgang selbst hat Holleman, ähnlich wie es vor ihm schon andere getan hatten, die Ansicht ausgesprochen, daß der Substitution eine Addition vorausgeht. Beispielsweise würde die Nitrierung in dem Sinne erfolgen, daß sich zuerst Salpetersäure anlagert und dann das entstandene Additionsprodukt unter Abspaltung von Wasser in den Nitrokörper übergeht.

Friedrich Stohmann wurde am 25. April 1832 zu Bremen als Sohn eines Kaufmanns geboren. Vom Vater für den praktischen Beruf bestimmt, empfing er von der Mutter die Richtung auf allgemeine Interessen. Da der Vater Haupteigentümer einer chemischen Fabrik in Neusalzwerk war, so stimmte er dem Wunsche des Sohnes zu, sich dem Studium der Chemie zu widmen. Friedr. Stohmann begann dieses Studium 1851 unter Wöhler in Göttingen. Später ging er zu Hofmann nach London und wurde bald darauf Grahams Assistent. — Auf Drängen des Vaters mußte er dann in dessen Fabrik eintreten, eine Tätigkeit, die ihm sehr wenig behagte und die bald, nach schweren Verlusten, mit der Aufgabe der Fabrik ihr Ende fand. Zur Bestreitung seines Lebensunterhaltes übernahm er nun zunächst literarische Arbeiten, die ihn bis an sein Ende in sehr ausgiebiger und erfolgreicher Weise begleiteten. 1862 wurde er nach Braunschweig zur Begründung einer landwirtschaftlichen Versuchsstation berufen; 1865 nach München und im gleichen Jahre nach Halle, wo ihm neben der Leitung der Versuchsstation ein Lehramt für landwirtschaftliche Chemie an der Universität übertragen wurde. 1871 wurde er ord. Honorarprofessor und Direktor des landwirtschaftlich-physiologischen Instituts an der Universität in Leipzig. Hier starb er, noch in rüstiger Arbeit stehend, am 1. November 1897.

Durch seine amtlichen Stellungen wurde er auch wissenschaftlich auf Fragen der Landwirtschaft gelenkt. Untersuchungen über

rationelle Fütterung der landwirtschaftlich wichtigsten Tiere wurden Veranlassung zu thermochemischen Arbeiten, die er dann auch auf theoretische Fragen richtete. Um die Handhabung von Berthelots kalorimetrischer Bombe genau kennen zu lernen, ging er nach Paris, und hat in dieser Technik eine von wenigen erreichte Meisterschaft erlangt. Nach den früheren Bestimmungen der Verbrennungswärmen organischer Verbindungen schienen diese eine wesentlich additive Eigenschaft zu sein. Die allmählich gesteigerte Genauigkeit dieser Messungen ließ aber unzweifelhaft auch konstitutive Einflüsse erkennen, so daß sich an Isomeren Unterschiede ergaben, welche größer waren als die Versuchsfehler. Von besonderem Interesse waren die schon erwähnten, von Stohmann entdeckten thermischen Erscheinungen bei der Hydrierung der Benzolderivate. — Von Stohmanns vielfachen literarischen Arbeiten sei vor allem seine Übersetzung und Neubearbeitung von Muspratts technischer Chemie erwähnt, welche in ihren verschiedenen Auflagen ein Riesenwerk wurde; die vierte Auflage bearbeitete er gemeinsam mit B. Kerl, wurde aber vor ihrer Vollendung durch den Tod abgerufen.

Beziehungen zwischen der Zusammensetzung organischer Verbindungen und ihren physikalischen Eigenschaften.

Durch seine früher besprochenen Untersuchungen über die Siedepunkte und die Molekularvolume organischer Verbindungen hatte Hermann Kopp zu Anfang der vierziger Jahre des vorigen Jahrhunderts den Nachweis geführt, daß zwischen Zusammensetzung und physikalischen Eigenschaften organischer Verbindungen gewisse Beziehungen bestehen. Dabei konnte er zeigen, daß die Molekularvolume nicht nur von der elementaren Zusammensetzung der Körper, sondern auch von der Bindung der in ihnen enthaltenen Atome beeinflußt werden, so daß ihre Bestimmung zur Entscheidung von Konstitutionsfragen herangezogen werden konnte.

Das hierdurch von Kopp erschlossene Gebiet wurde in der Folgezeit zunächst wenig angebaut. Hinsichtlich der Siedepunkte wurde schon auf den später erkannten Einfluß der Isomerie hingewiesen. — Die Schmelzpunkte normaler Dicarbonsäuren zeigen eine eigentümliche Erscheinung, auf die 1877 Baeyer aufmerksam machte: die Glieder mit einer paaren Anzahl von Kohlenstoffatomen schmelzen stets höher als die benachbarten mit unpaarer Anzahl. In der Reihe dieser Säuren nimmt also beim Übergange von einem Gliede zum folgenden der Schmelzpunkt abwechselnd zu und ab:

Oxalsäure . . .	189,5°	Malonsäure . . .	133°
Bernsteinsäure .	183°	Glutarsäure . . .	97,5°

u. s. f.

Ähnliche Regelmäßigkeiten wurden später auch bei andern organischen Verbindungen festgestellt.

Erst in neuerer Zeit hat sich das Interesse der Chemiker den Beziehungen zwischen physikalischen Eigenschaften und chemischer Konstitution wieder zugewendet, nun aber mit umso größerer Leb-

haftigkeit. Vor allem war es das optische Drehungsvermögen, das in der Lehre vom asymmetrischen Kohlenstoffatom eine so große Bedeutung erlangt hat. Hier wurde freilich zunächst nur die Tatsache und der Sinn der Drehung berücksichtigt, nicht aber deren numerischer Wert. Einen Versuch in dieser Richtung hatte, wie wir sahen, Guye gemacht, aber ohne entscheidenden Erfolg. Im Jahre 1894 hatte dann Freundler gefunden, daß die Anwesenheit der Phenylgruppe das Drehungsvermögen bedeutend vergrößert, was von Tschugaeff 1898 im Allgemeinen bestätigt wurde, jedoch mit der Einschränkung, daß der Einfluß der Phenylgruppe mit der Entfernung vom asymmetrischen Kohlenstoffatom abnimmt.

Walden, Haller, Hilditch und Rupe untersuchten dann den Einfluß der Kohlenstoff-Doppelbindung auf das Drehungsvermögen. Über die Ergebnisse dieser Arbeiten hat Hans Rupe im Juli 1914, unmittelbar vor Ausbruch des Weltkriegs, in der Faraday-Society berichtet. Danach ist folgendes festzustellen: Wird in optisch aktiven Verbindungen Wasserstoff durch Alkyl ersetzt, so hat das nur einen geringen Einfluß auf das Drehungsvermögen. Dagegen wird dieses durch die Anwesenheit ungesättigter Gruppen erhöht oder auch erniedrigt; die Erhöhung kann beträchtlich sein, wenn eine Kohlenstoff-Doppelbindung sich in der Nähe des asymmetrischen Kohlenstoffatoms befindet. Die Nähe konjugierter Doppelbindungen ist meist von wesentlich stärkerer Wirkung. Der Einfluß der Phenylgruppe wurde ungefähr in demselben Sinne gefunden wie ihn Freundler und Tschugaeff bestimmt hatten. Auf Grund dieser Erfahrungen wurde in einzelnen Fällen auch schon versucht, aus der Größe des Drehungsvermögens Schlüsse auf die Konstitution der betreffenden Verbindungen zu ziehen.

Von großer Bedeutung wurden ferner eingehende Untersuchungen über das Lichtbrechungsvermögen organischer Verbindungen. Da das Brechungsvermögen von der Wellenlänge des Lichtes abhängt, mußte diese berücksichtigt werden, wofür man bestimmte Linien im Natrium- oder Wasserstoffspektrum, neuerdings auch eine solche im Heliumspektrum benutzte. Für chemische Zwecke fand man es geeignet, das Brechungsvermögen als Molekularrefraktion auf das Molekulargewicht der einzelnen Verbindungen zu beziehen.

In Anlehnung an die Arbeiten Kopps über die Abhängigkeit des Molekularvolums von der Zusammensetzung hat H. Landolt in den sechziger Jahren des vorigen Jahrhunderts die Frage untersucht, ob die Brechung des Lichtes nur durch die Zusammensetzung bestimmt wird, oder ob auch die chemische Konstitution darauf einen Einfluß ausübt. Er fand, daß in erster Linie die Zusammensetzung entscheidend ist und ermittelte für Kohlenstoff eine Atomrefraktion C = 5, für Wasserstoff H = 1,3 und für Sauerstoff O = 3. Demnach erschien die molekulare Brechung als eine wesentlich additive Eigenschaft; daneben konnten aber von Landolt und außerdem von Gladstone auch schon konstitutive Einflüsse festgestellt werden. — Diese machte dann W. Brühl zum Gegenstande sehr eingehender Studien. Aus seinen Messungen ergab sich vor allem eine beträchtliche Vergrößerung des Brechungsvermögens durch die Anwesenheit doppelter und dreifacher Kohlenstoffbindung. Diese Vergrößerung der Molekularrefraktion wurde als Inkrement bezeichnet und ergab sich für die doppelte Kohlenstoffbindung = 2, für die dreifache = 2,2. Wir sahen schon, wie Brühl diese Ergebnisse zur Konstitutionsbestimmung des Benzols und des Acetessigesters zu verwerten suchte. — Wie bei dem Atomvolumen, so wurden für Sauerstoff auch verschiedene Werte der Atomrefraktion gefunden, je nachdem er einfach oder doppelt an Kohlenstoff gebunden ist.

Bei einigen Gruppen ungesättigter Verbindungen, besonders solchen, welche eine oder mehrere Äthylengruppen in Verbindung mit einem Benzolkern enthalten, ergaben sich ganz ungewöhnlich große Werte des molekularen Brechungsvermögens. Sie überschritten die berechneten Werte, auch bei Berücksichtigung der Inkremente, so stark, daß sie als „Exaltationen“ bezeichnet wurden. So fand Brühl für Zimtaldehyd, $C_6H_5.CH:CH.CHO$ die Molekularrefraktion für die Wasserstofflinie $\alpha : M\alpha = 43{,}51$, gegenüber dem berechneten Wert 39,78. Diese Seite der Frage ist dann besonders von K. Auwers und Fr. Eisenlohr eingehend studiert worden.[69]) — Auch die Ringbildung wurde von verschiedenen Seiten untersucht, so von Brühl, Eykman, Wallach, Willstätter, Tschugaeff. Es ergab sich, daß im Allgemeinen die Ringbildung ohne wesentlichen Einfluß ist; nur bei den

[69]) Vor kurzem hat Eisenlohr die Molekularrefraktion $(n^2 - 1) m / (n^2 + 2) d$ durch den molekularen Brechungskoeffizienten n.m ersetzt, welcher von der Konstitution stärker beeinflußt wird.

Tri- und Tetramethylenverbindungen wurden größere Werte erhalten als berechnet waren, und diese Körper nähern sich also auch hierin, entsprechend Baeyers Spannungstheorie, den Verbindungen mit Äthylenbindung. — Die Tatsache, daß mehrfache Doppelbindungen einen so bedeutenden Einfluß auf das Brechungsvermögen ausüben, wurde von Auwers mit Thieles Lehre von den Partialvalenzen in Verbindung gebracht.

Auch das Licht-Zerstreuungsvermögen — also die Differenz des Brechungsvermögens für Licht verschiedener Wellenlänge — wurde vielfach untersucht und festgestellt, daß es in beträchtlichem Grade von konstitutiven Einflüssen abhängig ist. Auf Grund dieser Erfahrungen wird jetzt vielfach das molekulare Brechungs- und Zerstreuungsvermögen zur Beurteilung von Konstitutionsfragen herangezogen.

Farbe und chemische Konstitution.

Unter den physikalischen Eigenschaften der chemischen Verbindungen ist wohl keine so auffallend wie die Farbe. Seit der Entdeckung der künstlichen organischen Farbstoffe um die Mitte des vorigen Jahrhunderts, deren Zahl sich über alles Erwarten schnell vermehrte, drängte sich die Frage auf, wie diese optische Eigenschaft von der chemischen Zusammensetzung abhängt. Da war nun zuerst festzustellen, daß die organischen Farbstoffe so gut wie ausnahmslos der Benzolreihe angehören, während die Körper der Fettreihe — abgesehen von Salzen mit farbigen Metallbasen und Säuren — fast ebenso ausnahmslos farblos sind. Der Benzolkern mußte daher von vornherein als Träger der Farbe erscheinen. Aber das Benzol und seine Homologen, sowie die höher kondensierten Kohlenwasserstoffe Naphthalin, Anthracen etc. sind farblos, und dasselbe gilt von ihren einfachen Abkömmlingen wie Anilin, Phenol etc. In diesen Verbindungen konnte also die Farbe nur in einem gewissermaßen latenten Zustande vorhanden sein, und es mußten noch andere Bedingungen erfüllt werden, um sie in die Erscheinung treten zu lassen. Einen ersten Versuch, solche Bedingungen aufzufinden, machten im Jahre 1868 Graebe und Liebermann. Sie wiesen darauf hin, daß die gefärbten organischen Verbindungen durch Reduktionsmittel entfärbt werden. So gehen die Farbstoffe in ihre Leukoverbindungen über, das

gelbe Chinon in farbloses Hydrochinon, das rotgelbe Azobenzol in farbloses Hydrazobenzol; nach Graebe und und Liebermanns Formulierung:

$$C_6H_4\Big\}{O \atop O}\Big> \longrightarrow C_6H_4\Big\}{OH \atop OH}$$

$$C_6H_5 . N = N . C_6H_5 \longrightarrow C_6H_5 . NH . NH . C_6H_5.$$

Aus diesen und ähnlichen Beispielen zogen sie den Schluß, daß in den gefärbten Verbindungen mehrwertige Atome in einer innigeren Bindung unter sich enthalten sind als in den farblosen.

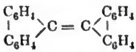
Bald darauf, im Jahre 1876, stellte O. N. Witt schon eine umfassendere Theorie der organischen Farbstoffe auf. Ausgehend von den Nitranilinen und Nitrophenolen, welche „zwar für die Technik von untergeordnetem Werte, doch unzweifelhaft starke Farbstoffe sind“, wies er darauf hin, daß keine der in ihnen enthaltenen Seitenketten für sich allein Farbstoffe erzeugt, daß aber die Verbindung der Nitrogruppe mit einer salzbildenden Amido- oder Hydroxylgruppe farbstoffbildend wirkt. Er stellte daher den Satz auf, daß die Farbstoffnatur aromatischer Körper durch die gleichzeitige Anwesenheit einer farbstoffgebenden und einer salzbildenden Gruppe bedingt ist. Die erste bezeichnete er als „Chromophor“, einen Körper aber, in dem ein Chromophor enthalten ist und der nur einer salzbildenden Gruppe bedarf, um zum Farbstoff zu werden, nannte er „Chromogen“. Danach war in den genannten Körpern die Nitrogruppe der Chromophor, das Nitrobenzol aber der Chromogen. Die salzbildende Amido- und Hydroxylgruppe hat Witt später als „Auxochrome“ bezeichnet. Mit diesem Worte verband er aber noch einen andern Begriff. Manche Chromogene sind nämlich an sich schon gefärbt, können aber als Farbstoffe in der Industrie keine Verwendung finden, da sie keine Verwandtschaft zur Tier- oder Pflanzenfaser zeigen. Diese erlangen sie erst durch den Eintritt auxochromer Gruppen. So ist das Azobenzol, $C_6H_5 . N : N . C_6H_5$ zwar ein Körper von intensiver Farbe, ähnlich dem Kaliumdichromat, deshalb aber noch kein Farbstoff. Dagegen ist Amidoazobenzol, $C_6H_5 . N : N . C_6H_4 . NH_2$ ein gelber, Diamidoazobenzol, $C_6H_5 . N : N . C_6H_3(NH_2)_2$ ein gelbroter und Triamidoazobenzol, $H_2N . C_6H_4 . N : N . C_6H_3(NH_2)_2$ ein brauner Farbstoff. Ähnliches gilt von den Hydroxylverbindungen

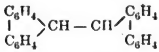
des Azobenzols. — Im Azobenzol und den Azofarbstoffen ist die Azogruppe — N = N — der Chromophor.

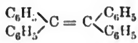
Diese Theorie hat sich praktisch als sehr fruchtbar erwiesen. Sie war aber insofern noch einseitig, als sie nur die Farbe im physiologischen, gewissermaßen subjektiven Sinne betraf, also nur die auf das menschliche Auge wirkenden Lichtstrahlen, dagegen keine Rücksicht nahm auf die jenseits des sichtbaren Spektrums befindlichen Strahlen. Es war das Verdienst von Walter N. Hartley, auch das ultraviolette Licht in den Bereich dieser Forschung zu ziehen. Dabei machte er die wichtige Entdeckung, daß das Benzol und alle farblosen Benzolderivate Absorptionsbanden im Ultraviolett zeigen; sie würden daher einem Auge, welches auch für ultraviolettes Licht empfindlich wäre, gefärbt erscheinen. Hiernach mußte also in den gefärbten Benzolderivaten der Benzolkern selbst als Träger der Farbe gelten, und die Wirkung der Chromophore konnte nur darin bestehen, daß sie die Lichtabsorption in der Richtung der längeren Wellenlängen, also aus dem ultravioletten unsichtbaren in den sichtbaren Teil des Spektrums verschieben. — Hartley hat auch die Spektroskopie durch eine ausgezeichnete Methodik bereichert, welche es ermöglicht, die Absorptionsspektren in ihrer Abhängigkeit von der Konzentration oder von der Schichtendicke darzustellen. — Durch Untersuchungen nach dieser Methode haben später Richard Meyer und O. Fischer gezeigt, daß die Auxochrome ähnlich wirken wie die Chromophore, und diese in ihrer Wirkung verstärken.

Im Laufe der Zeit hat sich die Zahl der in gefärbten organischen Verbindungen nachgewiesenen Chromophore beträchtlich vergrößert. Die Chinongruppe, deren farbgebende Eigenschaften schon Graebe und Liebermann erkannt hatten, wurde in den meisten organischen Farbstoffen festgestellt in dem Sinne, daß man diesen fast allgemein chinoide Konstitution zuschrieb, und zwar entweder ortho- oder parachinoide. Dieselbe Annahme verteidigte seinerzeit Armstrong auch für das Azobenzol, sie war aber für dieses nicht aufrecht zu erhalten, ohne den Tatsachen Gewalt anzutun. Dagegen wurde die Ketongruppe $\rangle C = O$ als Chromophor der Alizarinfarbstoffe und des Indigos erkannt, und auch an der Äthylengruppe $\rangle C = C\langle$ konnten chromophore Eigenschaften nachgewiesen werden. Diese Frage hing eng zusammen mit der nach der Existenz farbiger Kohlenwasserstoffe,

welche früher verneint wurde. Zwar glaubte man einige Male gefärbte Kohlenwasserstoffe erhalten zu haben, und das Chrysen verdankte sogar seiner goldgelben Farbe den Namen. Indessen zeigte sich früher bei genauerer Untersuchung jedesmal, daß die Farbe, obwohl hartnäckig anhaftend, nur von geringen Beimengungen herrührte und mit deren Beseitigung verschwand. Da zeigte 1892 Graebe, daß das Dibiphenylenäthen, I ein schon 1875 von de la Harpe und van Dorp dargestellter Kohlenwasserstoff die ihm eigentümliche rote Farbe nicht etwa einer Verunreinigung verdankt, sondern daß sie ihm selbst angehört. Ein Vergleich mit dem farblosen Dibiphenylenäthan, II und dem gleichfalls ungefärbten Tetraphenyläthen, III

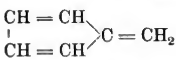

I rot

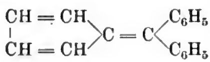

II farblos

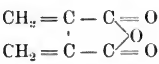

III farblos

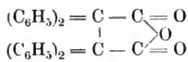
zeigte aber, daß außer der Äthylenbindung auch die dichtere Aneinanderlagerung der Benzolkerne einen wesentlichen Anteil an der Farbe hat. — Übrigens ist auch das Carotin, der rote Farbstoff der Mohrrüben, ein Kohlenwasserstoff.

Die chromophore Wirkung der Doppelbindungen zeigte sich auch bei den von Thiele 1900 entdeckten Fulvenen und an den von Stobbe um 1906 aufgefundenen Fulgiden:


Fulven, gelb


Diphenylfulven, rot


Fulgid, farblos


Tetraphenylfulgid, blutrot

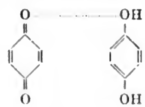
Das einfachste Fulven ist mit Benzol isomer. — Einen chinoiden gelbroten Kohlenwasserstoff, das Tetraphenyl-p-xylylen, $(C_6H_5)_2C:C_6H_4:C(C_6H_5)_2$, stellten Thiele und Balhorn 1904 dar.

Die Chromophore — N=N, C=O, C=N, C=C etc. — enthalten allgemein Doppelbindungen, sie sind also ungesättigt. Diese

Tatsache hat H. Kauffmann mit einem eigentümlichen Zustand in Verbindung gebracht, den er als „Zersplitterung der Valenz" bezeichnet. Dadurch sollen im Benzolkern Veränderungen der Valenzverhältnisse eintreten, die sich durch Strukturformeln nur unvollkommen in ihren Grenzzuständen ausdrücken lassen.

Es gibt aber auch Farbenerscheinungen, welche durch die Anwesenheit von Chromophoren nicht erklärt werden. Wie bei der Besprechung des vierwertigen Sauerstoffs erwähnt wurde, bilden Fluorescein und Orcinphthalein mit starken Säuren salzartige Verbindungen; Phenolphthalein verhält sich ebenso, und diese Verbindungen sind intensiv rot. Auch Aldehyde, Ketone und ähnliche Körper bilden farbige Verbindungen mit Säuren und Metallsalzen; so auch Triphenylcarbinol und Triphenylmethyl. Baeyer hat die Tatsache, daß gewisse ungefärbte oder schwach gefärbte Körper sich mit Säuren zu gefärbten Salzen verbinden können, ohne daß dabei eine chromophore Gruppe mitwirkt, mit dem Namen „Halochromie" belegt. — Als Ursache der Färbung in solchen Fällen betrachtet P. Pfeiffer die ungesättigte Natur der betreffenden Atomkomplexe, welche sich in nicht betätigten Partialvalenzen geltend macht.

Eigentümliche Farbenerscheinungen, von denen man sich lange keine Rechenschaft geben konnte, bieten ferner die Verbindungen von Chinonen mit Phenolen, so das intensiv grüne Chinhydron aus Chinon und Hydrochinon. Willstätter und Piccard haben 1908 die Theorie entwickelt, daß die Verbindung beider Körper durch Absättigung ihrer Partialvalenzen erfolgt:



Sie betrachten also die Chinhydrone als teilweise chinoide, „merichinoide" Verbindungen, und sind der Meinung, daß eine derartige Konstitution ganz allgemein den Farbstoffen zukommt und die Ursache ihrer Färbung ist.

Eine andere Gruppe von Farbenerscheinungen besteht darin, daß gewisse farblose Säuren mit farblosen Basen intensiv gefärbte

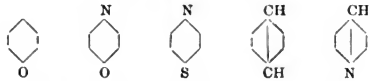
Salze bilden. Dies konnte daran liegen, daß man es mit Pseudosäuren zu tun hat, welche nur unter Umlagerung der Salzbildung fähig sind. In manchen Fällen trifft diese Erklärung auch zu; darauf beruht z. B. die Wirkung des Phenolphthaleins als Indikator. In andern Fällen zeigte sich aber der auffallende Sachverhalt, daß eine solche Säure mit ein und demselben Metall verschiedenfarbige Salze bilden kann. Die von Baeyer entdeckte Violursäure (Oximidobarbitursäure) hat ihren Namen von der violettblauen Farbe ihrer Alkalisalze. Hantzsch erhielt aber neben den blauen auch rote Salze, und fand, daß die eine Modifikation sich in die andere umlagern kann. Er vermutet, daß jedes Salz von bestimmter Farbe ein bestimmtes Existenzgebiet hat, außerhalb dessen es sich in metastabilem Zustande befindet. Bei andern Körpern waren die Erscheinungen noch mannigfaltiger. — Da die verschiedenfarbigen Salze gleiche Zusammensetzung und gleiches Molekulargewicht zeigten, so hatte man es mit einer Erscheinung der Isomerie zu tun. Daß diese struktur- oder stereochemischer Natur war, erschien schon wegen der großen Zahl der verschiedenfarbigen Salze nicht annehmbar. Hantzsch glaubte sie auf die verschiedene Absättigung von Nebenvalenzen zurückführen zu können, welche gewisse Atome der ungesättigten chromophoren Gruppen ausüben. Die dadurch entstehende besondere Art von Isomerie bezeichnete er als „Chromoisomerie“. — Die chromophoren Eigenschaften des dreiwertigen Kohlenstoffatoms wurden schon besprochen.

Eingehende spektroskopische Untersuchungen der Farbstoffe wurden noch von **Formanek, Georgievics, Kehrmann** u. a. ausgeführt, auf welche hiermit verwiesen sei.

Fluoreszenz.

Auch die Frage nach der Abhängigkeit der Fluoreszenz von der chemischen Konstitution ist mehrfach Gegenstand der Untersuchung gewesen. Schon im Jahre 1880 hatte Liebermann die Fluoreszenz in der Anthracenreihe erörtert, und 1897 stellte W. Spring am Benzol und seinen Derivaten eine freilich nur schwache Fluoreszenz fest. — In demselben Jahre unterzog Richard Meyer die Fluoreszenz einer größeren Anzahl organischer Verbindungen einer systematischen Untersuchung und kam zu dem Ergebnis, daß sie, ebenso wie die Farbe, an die Anwesenheit ganz be-

stimmter Atomgruppen gebunden ist, die er deshalb „Fluorophore“ nannte. Als solche erwiesen sich besonders gewisse, meist heterocyklische Atomringe, wie der in den Fluoranderivaten enthaltene Pyronring, der Azin-, Oxazin- und Thiazinring, sowie die im Anthracen und Akridin enthaltenen Ringsysteme, denen später F. Henrich noch den Oxazolring hinzufügte:



R. Meyer zeigte ferner, daß die Wirkung der Fluorophore nur zur Geltung kommt, wenn sie zwischen dichtere Atomkomplexe, z. B. zwischen Benzolkerne, gelagert sind und daß Substitution und Isomerie einen sehr wesentlichen Einfluß auf die Fluoreszenz ausüben.

Im Jahre 1907 führte Johannes Stark den Nachweis, daß das Benzol im Ultraviolett ein aus Banden bestehendes Fluoreszenz-Spektrum besitzt; in einer weiteren, von ihm gemeinsam mit R. Meyer durchgeführten Untersuchung wurde diese Tatsache für eine größere Anzahl von Benzolderivaten bestätigt. Es ergab sich hieraus für die Fluoreszenz ein ganz analoger Schluß, wie ihn früher Hartley für die Farbe gezogen hatte: der Träger der Fluoreszenz ist der Benzolkern selbst, und die fluorophoren Gruppen haben nur die Wirkung, die Schwingungen des Fluoreszenzlichtes zu verlangsamen und es dadurch für unser Auge sichtbar zu machen.

Inzwischen hatte auch H. Kauffmann Studien über die Fluoreszenzerscheinungen gemacht. Er brachte die Fluoreszenz mit einem besonderen Zustande des Benzolkerns in Beziehung und führte sie im übrigen auf die Anwesenheit von zwei Atomgruppen zurück, die er als „luminophore“ und „fluorogene Gruppen“ bezeichnete. In der Regel ist der Benzolkern der Luminophor. Beispielsweise fluoresziert Anthranilsäure — o-Aminobenzoesäure — weil in ihr zu dem Luminophor die fluorogene Carboxylgruppe getreten ist. — Den Einfluß der Substitution, der Salzbildung und anderer Veränderungen auf das Fluoreszenzlicht haben neuerdings besonders H. Ley und H. Kauffmann untersucht, wobei sich zeigte, daß eine Verschiebung des Fluoreszenzlichtes entweder nach dem weniger brechbaren oder nach dem brechbareren Ende des

Spektrums hin erfolgen kann. Substituenten, deren Eintritt die erste Wirkung zur Folge hat, bezeichnet Ley als „bathoflore“, Substituenten der zweiten Art als „hypsoflore Gruppen“.

Verbrennungswärme.

Die Bestimmung der Verbrennungswärme organischer Verbindungen ist von Wichtigkeit, weil man aus ihr die Bildungswärme berechnen kann, die sich direkt nicht experimentell bestimmen läßt. Die Bildungswärme ist die Differenz aus der Verbrennungswärme der in der Molekel enthaltenen elementaren Atome und derjenigen der Verbindung. Sie ist bei exothermen Verbindungen, wie Methan, positiv, bei endothermen, wie Acetylen negativ. Schon das zeigt, daß neben additiven auch konstitutive Einflüsse auf die Verbrennungswärme einwirken. Durch Untersuchungen solcher Art haben sich früher Jul. Thomsen, Berthelot und F. Stohmann verdient gemacht, wovon schon die Rede war. In jüngster Zeit ist die Frage nach Beziehungen zwischen chemischer Konstitution und Verbrennungswärme mit verfeinerten Methoden besonders von Emil Fischer und Wrede, und von K. Auwers und W. A. Roth bearbeitet worden. Es ergab sich in der Tat ein weitgehender Einfluß der Konstitution. Hier sei nur angeführt, daß sich dadurch eine Vermutung Thieles bestätigte, nach welcher konjugierte Doppelbindungen gegenüber nicht konjugierten eine Verminderung der Verbrennungswärme zur Folge haben sollten. — Die für die Berechnung der Bildungswärme organischer Verbindungen erforderliche Verbrennungswärme des Kohlenstoffs ermittelte neuerdings W. A. Roth für 1 g Diamant zu 7869 cal, für 1 g Graphit zu 7855 cal. Hiernach wäre der Graphit bei gewöhnlichem Druck und Temperatur die beständigere Modifikation. Nach Berthelots früheren Bestimmungen wäre es umgekehrt.

Kolloidchemie.

Zu den physikalischen Eigenschaften chemischer Verbindungen gehört auch der kristalloide oder kolloide Zustand. Seit Grahams grundlegenden Untersuchungen hat man wohl von dem verschiedenen Verhalten der Kristalloide und Kolloide beim Diffusionsprozesse einige praktische Anwendungen gemacht, im

Übrigen aber dem Wesen des kolloidalen Zustandes nur geringe Beachtung geschenkt. Erst in jüngster Zeit ist das anders geworden, und heute ist die Kolloidchemie ein neuer und sehr fruchtbarer Zweig am Baume der chemischen Wissenschaft. Eine Reihe von Forschern, unter denen hier J. M. van Bemmelen, G. Bredig, H. Freundlich, Wolfg. Ostwald, R. Zsigmondy, A. Lottermoser, The Svedberg, W. Biltz genannt seien, hat das Wesen des kolloidalen Zustandes nach den verschiendensten Richtungen bearbeitet. Außerdem zeigte sich immer mehr die Bedeutung der kolloidalen Erscheinungen für Geologie, Landwirtschaft usw., vor allem aber für die Vorgänge im lebenden Organismus. In dieser Hinsicht braucht nur darauf hingewiesen zu werden, daß die Eiweißkörper und die ihnen noch nahe stehenden Abbauprodukte, sowie die Leimsubstanzen usw. Kolloide sind, deren osmotisches Verhalten für den Ablauf der Lebensprozesse von entscheidender Bedeutung ist. — Eine höchst wichtige Anwendung der kolloidalen Erscheinungen machte Zsigmondy durch die Erfindung des Ultramikroskops, welches die Grenzen des menschlichen Sehvermögens so außerordentlich erweitert hat. — Kolloidale Lösungen von Metallen erhält man nach G. Bredig durch elektrische Verstäubung unter schwach alkalisch gemachtem Wasser. Kolloidale Silberlösungen haben unter dem Namen „Kollargol“ Eingang in den Arzneischatz gefunden.

Hans Heinrich Landolt wurde am 5. Dezember 1831 in Zürich geboren. Er stammte aus einer hochangesehenen schweizer Familie, der auch der Oberst Salomon Landolt angehörte, dessen originellen Charakter Gottfried Keller in seinem Landvogt von Greifensee so köstlich geschildert hat. Hans Landolt, der seine Eltern früh verlor, brachte einen Teil seiner Jugend im großelterlichen Hause zu und hat sich schon als Junge mit chemischen Experimenten beschäftigt. Seine ersten chemischen Studien machte er in Zürich unter Löwig, dem er nach Breslau folgte. Hier promovierte er mit einer Arbeit über die Arsenäthyle. Später setzte er seine Studien in Berlin unter Mitscherlich und Heinrich Rose, und zuletzt unter Bunsen in Heidelberg fort. 1856 habilitierte er sich in Breslau und folgte schon im nächsten Jahre einem Ruf als Extraordinarius nach Bonn. 1867 wurde er daselbst Ordinarius, 1869 folgte er einem Ruf an die neu errichtete technische Hochschule in Aachen, 1880 an die gleichfalls

neu gegründete landwirtschaftliche Hochschule in Berlin. 1891 übernahm er daselbst, als Nachfolger Rammelsbergs, die Leitung des zweiten chemischen Universitäts-Laboratoriums; von diesem Amte trat er 1905 zurück, um an der physikalisch-technischen Reichsanstalt bis zu seinem Tode wissenschaftlich tätig zu bleiben. Er starb in der Nacht vom 14. zum 15. März 1910.

Landolts Forscherarbeit erstreckte sich hauptsächlich auf die Beziehungen zwischen den optischen Eigenschaften der organischen Verbindungen und ihrer Zusammensetzung. Seine Ermittelung der Atom- und Molekularrefraktion wurde schon besprochen. Sehr eingehende Studien machte er über das optische Drehungsvermögen organischer Substanzen, deren Ergebnisse er in einem ausgezeichneten Werke dieses Titels niederlegte. Er war einer der ersten Vorkämpfer der Lehre vom asymmetrischen Kohlenstoffatom. — In seinen letzten Lebensjahren führte er äußerst sorgfältige Untersuchungen über die Frage nach der Gewichtskonstanz der Materie bei chemischen Umsetzungen aus. Um sie noch vollenden zu können, hat der schwer Erkrankte bis zuletzt schmerzlindernde Morphiumeinspritzungen zurückgewiesen. Das Ergebnis dieser mühevollen Versuche bestätigte das Gesetz von der Erhaltung des Stoffes, soweit es überhaupt mit den äußersten experimentellen Hilfsmitteln der Prüfung zugänglich war.

Außer dem schon erwähnten Werke über das optische Drehungsvermögen der organischen Verbindungen, verfaßte Landolt gemeinsam mit einer Anzahl Gelehrter die dritte Abteilung des ersten Bandes von Graham-Ottos Lehrbuch der Chemie: Beziehungen zwischen physikalischen Eigenschaften und chemischer Zusammensetzung der Körper. Vor allem aber sind die von ihm gemeinsam mit R. Börnstein herausgegebenen physikalisch-chemischen Tabellen zu nennen, ein für jeden arbeitenden Chemiker unentbehrliches Nachschlagewerk von unübertrefflicher Zuverlässigkeit. — Schließlich ist noch Landolts Tätigkeit als Vorsitzender der von der deutschen chemischen Gesellschaft eingesetzten Atomgewichts-Kommission zu erwähnen, durch welche zuerst die Sauerstoffeinheit $O = 16$ als Grundlage für die Atomgewichte aller Elemente eingeführt worden ist.

Organisch-chemische Arbeiten im zwanzigsten Jahrhundert.

Gleich zu Anfang des Jahrhunderts, im Jahre 1901, wurde die organische Chemie durch zwei wichtige neue Arbeitsmethoden bereichert: die katalytische Hydrierung und die Synthese mittels organischer Magnesiumverbindungen. Die erste verdanken wir P. Sabatier und J. B. Senderens, sie besteht in der Einwirkung von Wasserstoff auf organische Verbindungen bei höherer Temperatur und in Gegenwart fein verteilter, katalytisch wirkender Metalle, besonders Nickel, auch Kupfer oder Eisen. So entsteht aus Benzol in großer Reinheit Cyklohexan, aus Nitrobenzol Anilin usw. Die Methode hat sich als äußerst fruchtbar erwiesen, und hat für die später zu erwähnende „Fetthärtung" auch technische Anwendung gefunden.

Die zweite Methode rührt von V. Grignard her, nach dem die zu Grunde liegende Reaktion auch allgemein benannt wird. Sie besteht bekanntlich in der Einwirkung von Alkyl- oder Arylmagnesium-Halogeniden auf die verschiedensten Verbindungen. So werden durch die Grignardsche Reaktion aus Aldehyden sekundäre Alkohole erhalten, aus Ketonen tertiäre Alkohole, durch Einwirkung von Kohlendioxyd auf Grignardsches Reagens Carbonsäuren u. s. f.

Im Jahre 1905 entdeckte H. Staudinger die Ketene, sehr reaktionsfähige Körper von der allgemeinen Formel $R_2C:CO$. Im folgenden Jahre stellte O. Diels durch Einwirkung von Phosphorpentoxyd auf Malonester bei hoher Temperatur ein Kohlensuboxyd C_3O_2 dar; eine Art Anhydrid der Malonsäure $CO:C:CO$, welches auch durch Aufnahme von Wasser wieder in diese Säure übergeht. — Ein anderes Kohlensuboxyd ist das 1913 von Hans Meyer und Steiner dargestellte Mellitsäureanhydrid, $C_{12}O_9$.

Mit besonderem Eifer und ausgezeichneten Erfolgen hat sich die Forschung in den ersten beiden Jahrzehnten dieses Jahrhunderts den lebenswichtigen Bestandteilen und Produkten der Tier- und Pflanzenwelt zugewendet.

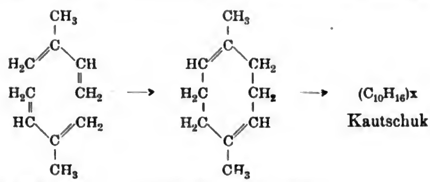
Im Jahre 1904 begann C. Harries eine Untersuchung des Kautschuks, welche mit dem Abbau dieses Produktes durch Ozon begann, und schließlich von ihm und Fritz Hofmann bis zu seiner Synthese fortgeführt wurde. Der Kautschuk besitzt die Zusammensetzung der Terpene, hat aber jedenfalls ein viel höheres Molekulargewicht, das wegen seiner kolloidalen Beschaffenheit bisher nicht bestimmt werden konnte. Durch trockene Destillation zerfällt er in das monomolekulare Isopren, welches zu den Hemiterpenen gehört:

$$\underset{\text{Kautschuk}}{(C_5H_8)x} \quad = \quad \underset{\text{Isopren.}}{xC_5H_8}$$

Die umgekehrte Reaktion, ein Wiederaufbau des Kautschuks aus Isopren, war schon 1879 A. Bouchardat gelungen. — Das Isopren erhielt ferner 1882 W. A. Tilden durch Erhitzen von Terpentinöl-Dämpfen; 1897 stellte es W. Euler und Wlad. Ipatiew synthetisch dar, woraus sich seine Konstitution ergab, entsprechend der Formel

$$\left.\begin{matrix}CH_3\\ CH_2\end{matrix}\right\rangle C - CH = CH_2.$$

Im Jahre 1910 führten dann Harries und Hofmann das Isopren in das bimolekulare 1,5-Dimethylcyklooctadien über, und dieses durch weitere Polymerisation in Kautschuk:



2 Mol Isopren $2\,C_5H_8$ — 1,5-Dimethylcyklooctadien $C_{10}H_{16}$

Einen durchschlagenden technischen Erfolg hat diese Synthese bisher noch nicht gehabt. Dagegen ist es gelungen, vom Acetylen aus durch eine, freilich lange Reihe von Reaktionen zu einem homologen Methylkautschuk zu gelangen:

$$\underset{\text{Acetylen}}{C_2H_2} \longrightarrow \underset{\text{Aldehyd}}{C_2H_4O} \longrightarrow \underset{\text{Essigsäure}}{C_2H_4O_2} \longrightarrow \underset{\text{Aceton}}{CH_3 . CO . CH_3} \longrightarrow$$

$$\underset{\text{Mesityloxyd}}{\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!C : CH . CO . CH_3} \longrightarrow \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!C : C : CH . CH_3 \longrightarrow$$

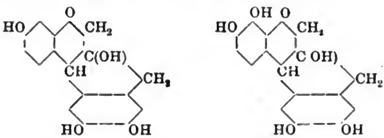
$$\underset{C_6H_{10},\ \text{Methylisopren}}{\begin{matrix} CH_3 \\ CH_2 \end{matrix}\!\!\gg\!C . CH : CH . CH_3} \longrightarrow \underset{\text{Methylkautschuk}}{(C_{10}H_{14}[CH_3]_2)x}$$

Der homologe Kautschuk hat zwar nicht die wertvollen elastischen Eigenschaften des natürlichen vulkanisierten Kautschuks, er ließ sich aber zu einem Hartgummi verarbeiten, der während des Krieges zur Herstellung von Akkumulator-Gefäßen für U-Boote vorteilhaft verwendet werden konnte.

Vielfache Bemühungen galten der Erforschung des Cholesterins. Diesen Körper hat schon 1775 Conradi aus den Gallensteinen isoliert, was 1788 durch Gren bestätigt wurde. Fourcroy verglich ihn mit dem Walrath und Leichenwachs, Chevreul erkannte aber die Verschiedenheit dieser Stoffe und gab dem aus Gallenstein erhaltenen den Namen Cholesterin oder Cholestearin, als einem stearinähnlichen Bestandteil der Galle (χολή). Lange war man nicht einmal über die empirische Zusammensetzung des Cholesterins im Klaren, man erteilte ihm die Formeln $C_{26}H_{44}O$, $C_{27}H_{44}O$ oder $C_{27}H_{46}O$. Über seinen chemischen Charakter wurde festgestellt, daß es, im Gegensatze zu den Fetten nicht verseifbar ist und eine alkoholische Hydroxylgruppe enthält. Um die Erforschung seiner Konstitution haben sich in den letzten Jahren zahlreiche Chemiker bemüht, vor allen A. Windaus, ferner O. Diels, R. Willstätter u. a. Nach diesen Forschungen ist das Cholesterin ein sekundärer cyklischer Alkohol, also dem Borneol verwandt. Mehrfache Versuche zur Aufstellung von Konstitutionsformeln haben noch nicht zu einem endgültigen Ergebnisse geführt. — Nahe

verwandt mit dem Cholesterin sind die Phytosterine des Pflanzenreiches.

Das Hämatoxylin hat schon 1840 Chevreul aus dem Blauholz isoliert; ebenso stellte er aus dem Rotholz das Brasilin dar, das er aber für unreines Hämatoxylin hielt. Beide Körper sind an sich farblos, gehen aber durch Oxydation in die Farbstoffe Brasilein und Hämatein über. Die Zusammensetzung des Hämatoxylins ermittelte O. L. Erdmann entsprechend der Formel $C_{16}H_{14}O_6$. Das Brasilin unterscheidet sich von ihm nur durch das Minus eines Sauerstoffatoms, entsprechend der durch Liebermann und Burg festgestellten Formel $C_{16}H_{14}O_5$. Hämatein und Brasilein entstehen aus beiden unter Verlust von je zwei Wasserstoffatomen. — Die Ermittelung der Konstitution dieser Körper hat sehr viel Arbeit gekostet. Im Jahre 1871 erhielt Fr. Reim durch Schmelzen des Hämatoxylins mit Kali Pyrogallol, und zwei Jahre darauf wies E. Kopp die Bildung von Resorcin bei der trockenen Destillation des Brasilins nach. Erst in der letzten Zeit aber hat man durch die Darstellung und das eingehende Studium von Spaltungsstücken nähere Einblicke gewonnen, wobei besonders Schall und Dralle, J. Herzig, v. Kostanecki und W. H. Perkin jun. erfolgreich tätig waren. Es wurden daraufhin Konstitutionsformeln aufgestellt, die aber mehrmals wechselten. W. H. Perkin brachte im Jahre 1908 seine mustergültigen Arbeiten mit den folgenden Formeln zum Abschluß:

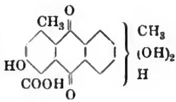


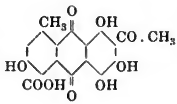
Brasilin Hämatoxylin

Danach stehen beide Körper den Flavonfarbstoffen nahe, mit denen sie auch durch genetische Beziehungen verknüpft sind.

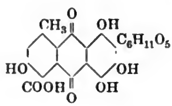
Der Farbstoff der Cochenille, die Carminsäure, wurde schon 1847 durch Warren de la Rue, dann 1858 durch P. Schützenberger, 1867 von Hlasiwetz untersucht. Im

Jahre 1872 begann C. Liebermann gemeinsam mit W. A. van Dorp ein sehr sorgfältiges Studium dieses komplizierten Farbstoffs, welches eine Reihe von Abbauprodukten ergab und ihn zu dem Schlusse veranlaßte, daß die Carminsäure ein Hydrindenderivat ist. — Im Jahre 1909 nahm dann O. Dimroth das Studium der Carminsäure auf und gelangte zunächst zu dem Schlusse, daß in ihr ein Abkömmling des α-Naphthochinons vorliegt. Im weiteren Verlauf der Arbeit erhielt er aber durch Zinkstaubdestillation der Säure überraschenderweise Anthracen und α-Methylanthracen, und durch Kalischmelze u. a. das Coccinon, I:

I 

II 

Danach konnte es keinem Zweifel unterliegen, daß die Carminsäure ein Derivat des Anthrachinons ist. — Den Farbstoff des der Cochenille nahestehenden Kermes, die Kermessäure erkannte er als ein Derivat des Oxyanthrapurpurins, entsprechend der Formel II. — Vor kurzem konnte er nun den Nachweis führen, daß die Carminsäure sich von demselben Oxyanthrapurpurin ableitet:



Danach ist die Carminsäure eine Kermessäure, in der die Acetylgruppe durch den Rest $C_6H_{11}O_5$ ersetzt ist; die Konstitution dieser Seitenkette ist noch zu ermitteln.

Andere wichtige Arbeiten betreffen die Farbstoffe des Blutes, der Blätter und Blüten.

Der rote Farbstoff des Blutes, das Hämoglobin, durch welches der in den Lungen eingeatmete Sauerstoff gebunden und den Organen des Körpers zugeführt wird, ist eine Verbindung von Eiweiß (Globin) mit Hämatin; dieses hat die Zusammensetzung

$C_{34}H_{33}O_4N_4$. FeOH und enthält das Eisen in organischer Bindung. Es wurde schon früher von Hoppe-Seyler und Nencki untersucht, in neuerer Zeit besonders eingehend von W. Küster, O. Piloty, H. Fischer, R. Willstätter. Durch Abbau liefert es das Ätioporphyrin, $C_{31}H_{36}N_4$; dasselbe enthält vier Pyrrolkerne, die also auch im Hämatin enthalten sind.

Verwandt mit dem Hämatin ist das Chlorophyll, der grüne Farbstoff der Blätter. Auch mit diesem haben sich schon früher Hoppe-Seyler und Nencki beschäftigt, dann E. Schunck und L. Marchlewski. Mit besonderem Erfolg hat im Jahre 1906 R. Willstätter die Erforschung des Chlorophylls aufgenommen. Er zeigte zunächst, daß es Magnesium in komplexer Bindung enthält, ähnlich wie Hämatin das Eisen. Magnesium scheint daher bei der Assimilation der Pflanzen eine analoge Rolle zu spielen wie das Eisen bei dem oxydierenden Abbau der organischen Verbindungen im Tierkörper. — In weiteren Untersuchungen, an denen eine Anzahl von Schülern, besonders Arthur Stoll, beteiligt waren,[70]) zeigte Willstätter, daß das Blattgrün aus zwei Komponenten besteht, dem blaugrünen Chlorophyll a und dem gelbgrünen Chlorophyll b. Für diese wurden die folgenden Formeln ermittelt:

Chlorophyll a: $C_{55}H_{72}O_5N_4Mg =$
$[C_{32}H_{30}ON_4Mg]COOCH_3 . COOC_{20}H_{39}$

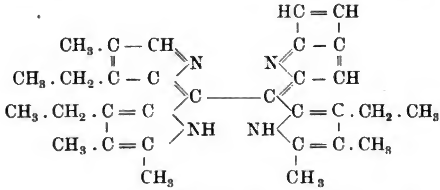
Chlorophyll b: $C_{55}H_{70}O_6N_4Mg =$
$[C_{32}H_{28}O_2N_4Mg]COOCH_3 . COOC_{20}H_{39}$

Danach sind beide Farbstoffe Ester einer Dicarbonsäure, deren eines Carboxyl an Methyl gebunden ist, das andere an das Radikal eines Alkohols $C_{20}H_{39}$. OH. Dieser konnte auch aus den Abbauprodukten durch Verseifung gewonnen werden und erhielt den Namen Phytol. — Von den Abbauprodukten selbst erwähne ich nur:

Ätiophyllin . . . . . $C_{31}H_{34}N_4Mg$
Ätioporphyrin . . . . $C_{31}H_{36}N_4$.

[70]) Untersuchungen über Chlorophyll, Methoden und Ergebnisse von Richard Willstätter und Arthur Stoll, Berlin 1913.

Dem Ätioporphyrin erteilt Willstätter die Formel



Das Ätiophyllin ist die Magnesiumverbindung des Ätioporphyrins, in welchem die Wasserstoffatome der beiden NH-Gruppen durch das Metall ersetzt sind: $\rangle N - Mg - N \langle$

Willstätter und M. Fischer haben den Blutfarbstoff zu demselben Ätioporphyrin abgebaut. Über die dadurch festgestellten Beziehungen zwischen den Farbstoffen des Blutes und der Blätter äußert sich Willstätter mit folgenden Worten: „Obwohl nun Chlorophyll und Hämin auf dasselbe Ätioporphyrin zurückgeführt sind, das man als eine Stammsubstanz bezeichnen kann, ziehen wir aus den Untersuchungen über den Abbau nicht den Schluß einer nahen konstitutionellen Verwandtschaft zwischen beiden. Hier Magnesium, dort Eisen, hier Esterbildung mit Phytol, dort Paarung mit Globin. Zu solchen, der ungleichartigen Funktion entsprechenden Unterschieden kommen noch in dem eigentlichen Farbstoffkern bedeutende Unterschiede, die erst bei tiefgreifendem Abbau verschwunden sind . . . Künftige Untersuchungen über die Konstitution des Chlorophylls finden daher große Aufgaben, für deren Lösung wir nur die ersten Vorarbeiten ausgeführt haben . . .“

Neben dem Chlorophyll enthalten die grünen Blätter noch mehrere andere Farbstoffe, von denen bisher genauer charakterisiert wurden: Carotin, $C_{40}H_{56}$, der rote Farbstoff der Mohrrübe und das gelbe Xanthophyll, $C_{40}H_{56}O_2$; ein dritter Farbstoff, das Fucoxanthin, $C_{40}H_{54}O_6$ wurde aus den Braunalgen (Tangen) isoliert. Die Konstitution dieser, unter dem Namen Carotinoide zusammengefaßten Verbindungen ist noch unbekannt.

Im Anschluß an diese Arbeiten haben dann Willstätter und Stoll auch den Assimilationsprozeß einem ein-

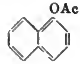
gehenden Studium unterworfen und festgestellt, daß dabei neben dem Chlorophyll noch ein Enzym wirksam ist. Durch dieses wird der Zerfall eines aus Chlorophyll und Kohlensäure bestehenden Additionsproduktes herbeigeführt, wodurch die Kohlensäure der Luft auf höhere Konzentration gebracht wird. — Den sogenannten Assimilations-Koeffizienten, d. i. das Volumverhältnis zwischen aufgenommener Kohlensäure und abgegebenem Sauerstoff fanden sie konstant = 1, entsprechend der Gleichung $xCO_2 + xH_2O = (CH_2O)x + xO_2$.[71])

Die Farbstoffe der Blüten wurden schon früher mehrfach untersucht, sie verblaßten aber während der Arbeit und galten deshalb für sehr zersetzlich, was von weiterer Forschung abschreckte. So blieb ihre Zusammensetzung und Konstitution bis in die neueste Zeit unbekannt. Auch dieses Problem hat Willstätter in Angriff genommen und durch seine Experimentierkunst der Lösung zugeführt. Er zeigte, daß die „Anthocyane" stickstofffrei sind, und daß sie trotzdem, neben den schon früher erkannten phenolischen, auch basische Eigenschaften haben. Mit mineralischen und organischen Säuren bilden sie ausgezeichnet kristallisierende Salze, die zu ihrer Reindarstellung verwertet werden konnten. Die basischen Eigenschaften gründen sich auf die Anwesenheit vierwertigen Sauerstoffs, die Anthocyane sind Oxoniumbasen. In Lösung entfärben sie sich, was früher als Reduktion gedeutet wurde. Die nähere Untersuchung ergab aber, daß die Entfärbung auf einer Isomerisierung beruht: durch Hydrolyse entsteht aus den Salzen die Farbbase, die sich durch Wanderung der Hydroxylgruppe vom Sauerstoff zum Kohlenstoff in eine farblose Pseudobase, ein Carbinol verwandelt, entsprechend dem Übergang von Fuchsin in das farblose Rosanilin.

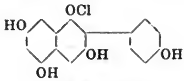
Die Anthocyane sind Glykoside. Durch Spaltung liefern sie einerseits verschiedene Zuckerarten, andererseits die zuckerfreien Cyanidine. Diese stehen den Flavonfarbstoffen nahe. In der Kalischmelze geben sie Phloroglucin neben Protokatechusäure oder anderen Benzoloxycarbonsäuren. Während aber die Flavonfarbstoffe Oxypyrone sind, leiten sich die Anthocyanidine von den, von Decker und Fellenberg beschriebenen Benzopyriliumsalzen

---

[71]) Untersuchungen über die Assimilation der Kohlensäure von Richard Willstätter und Arthur Stoll, Berlin 1918.

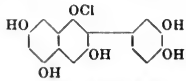


ab. So ergaben sich beispielsweise die folgenden Formeln:



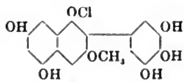
$C_{15}H_{11}O_5Cl$

Pelargonidinchlorid



$C_{15}H_{11}O_6Cl$

Cyanidinchlorid



$C_{16}H_{13}O_7Cl$

Myrtillidinchlorid

Die nahen Beziehungen zu den Flavonkörpern erhielten dadurch eine Bestätigung, daß es gelang, Quercetin durch Reduktion in Cyanidinchlorid überzuführen:

$$C_{15}H_{10}O_7 + HCl + 2H = C_{15}H_{11}O_6Cl + H_2O$$

Die große Mannigfaltigkeit der Blütenfärbung beruht nur z. T. auf der Anwesenheit verschiedener Anthocyane, es kommt hinzu die Mischung mit gelben Farbstoffen, Carotinoide und Flavone; eine besonders wichtige Rolle spielt aber dabei die Reaktion des Zellsaftes. Als Phenole und zugleich Oxoniumbasen haben die Anthocyanidine amphoteren Charakter. In den roten Blüten sind sie an Pflanzensäuren gebunden, in den blauen als Salze mit Alkali- oder anderen Metallen; in den violetten als neutrale Farbstoffe, bei denen eine betainartige innere Salzbildung zwischen der basischen Oxoniumgruppe und einer phenolischen Hydroxylgruppe anzunehmen ist.

Richard Willstätter wurde am 13. August 1872 in Karlsruhe geboren; studierte in München, wo er 1902 außerordentlicher Professor und Vorstand der organischen Abteilung am chemischen Universitäts-Laboratorium wurde. Später folgte er einem

Rufe als ord. Professor der Chemie an die Technische Hochschule in Zürich, darauf an das Kaiser Wilhelms-Institut in Berlin-Dahlem; nach Baeyers Rücktritt vom Lehramte wurde er dessen Nachfolger auf dem Lehrstuhle Liebigs in München.

Willstätter hat die organische Chemie durch eine große Zahl glänzender Entdeckungen bereichert, für die er mit dem Nobelpreise ausgezeichnet wurde. Seine wichtigen Beiträge zur Frage nach der Konstitution des Benzols sind bereits besprochen. Erwähnt sei noch die Entdeckung des Orthochinons und die Feststellung seiner Existenz in zwei tautomeren Formen; die Isolierung des Tetramethylens, seine Untersuchungen über Anilinschwarz und die merichinoide Natur der Farbstoffe. Vor allem aber seine bahnbrechenden, der jüngsten Zeit angehörenden Arbeiten über das Chlorophyll und über die Farbstoffe der Blüten. Im Anschluß an die Untersuchung des Chlorophylls studierte er auch mit großem Erfolg den Assimilationsvorgang in den Pflanzenblättern.

Die Eiweißkörper.

Obwohl die Chemiker und Physiologen schon lange erkannt hatten, daß die Eiweißkörper die lebenswichtigsten Bestandteile besonders des tierischen Organismus bilden, waren diese Körper doch bis in die neueste Zeit Stiefkinder der chemischen Forschung: die Zeit war für ein Eindringen in den Bau dieser kompliziertesten aller organischen Verbindungen noch nicht gekommen. Erst die Wende des Jahrhunderts brachte zielbewußte und erfolgreiche Arbeit auf diesem schwer zu beackernden Felde. Sind wir auch von der Aufstellung einer Eiweißformel noch ebenso entfernt wie von der Synthese der Eiweißkörper, so sind doch schon wichtige Schritte in dieser Richtung getan, welche den Weg erkennen lassen, auf dem das Ziel endlich erreicht werden muß. Hier glänzt vor allem der Stern Emil Fischers, der in den Jahren 1899—1910 seine bahnbrechenden Arbeiten auf diesem Gebiete ausgeführt hat.

Unter den älteren Eiweißforschern nenne ich hier zunächst den Holländer G. E. Mulder (1802—1882). Er nahm in den Eiweißkörpern ein allen gemeinsames Radikal „Protein“ an. Seiner Theorie fehlte die tatsächliche Unterlage, sie konnte der Kritik nicht

standhalten, aber der Name Protein ist geblieben und wurde gleichbedeutend mit Eiweißkörper.

Durch den Verdauungsprozeß werden die Eiweißkörper zunächst in Produkte übergeführt, welche im vorigen Jahrhundert besonders durch W. Kühne (1837—1900) eingehend studiert und von ihm als Albumosen und Peptone bezeichnet wurden. Es sind zweifellos Gemische, die den Eiweißkörpern noch nahe stehen. Sie unterscheiden sich durch gewisse Reaktionen, aber eine scharfe Grenze ist zwischen ihnen nicht zu ziehen.

Die ersten tastenden Versuche, in die Natur der Eiweißkörper einzudringen, bestanden in einem hydrolytischen Abbau durch Einwirkung von Säuren oder Alkalien. Schon 1820 gewann H. Braconnot durch Kochen von Leim mit Schwefelsäure Glykokoll und Leucin (Aminovaleriansäure), 1846 entdeckte Liebig beim Schmelzen von Käse mit Kali das Tyrosin (p-Oxyphenylalanin), und 1859 studierte P. Schützenberger die Einwirkung von Barytwasser auf Albumin bei höherer Temperatur, wobei er eine ganze Reihe von Spaltungsprodukten erhielt. Auch Hlasiwetz baute die Eiweißkörper mit ähnlichem Erfolge ab. — Im Jahre 1875 wies dann W. Kühne die Bildung von Indol bei der Einwirkung schmelzenden Kalis auf Albumin nach. — Als schwefelhaltiges Spaltungsprodukt der Eiweißkörper erwies sich das Cystin. — Vor allem aber wurde noch eine ganze Reihe von Aminosäuren aufgefunden, die größtenteils der aliphatischen Reihe angehören. Im Jahre 1891 wies E. Drechsel als erste Diaminosäure das Lysin nach, eine Diaminocapronsäure. — Unter den wenigen Vertretern der Benzolreihe wurde das Tyrosin schon genannt; dazu kam dann noch das Phenylalanin. Auch heterocyklische Verbindungen wurden aufgefunden: Prolin (α-Pyrrolidincarbonsäure) und Oxyprolin, welche Emil Fischer 1901 entdeckte; ferner das von A. Ellinger näher erforschte Tryptophan, eine Indolaminopropionsäure. Das durch Kalischmelze von Eiweißkörpern entstehende Indol ist ein weiteres Spaltungsprodukt des Tryptophans. — Manche dieser Verbindungen wurden auch als Produkte der Eiweißfäulnis nachgewiesen. Die obige Aufzählung ist übrigens keine vollständige.

Die Spaltungsstücke der Eiweißkörper müssen als die Bausteine betrachtet werden, aus denen sich die vielfach gegliederten Gebäude ihrer Molekeln zusammensetzen. Dabei zeigte sich in quali-

tativer Hinsicht eine weitgehende Gleichförmigkeit: bis auf geringe Ausnahmen konnten aus allen Eiweißkörpern dieselben Aminosäuren abgespalten werden. Die quantitative Charakterisierung war erst möglich, nachdem man Trennungsmethoden für die einzelnen Aminosäuren ausgearbeitet hatte. Da aber zeigten sich sehr bedeutende Unterschiede. So liefern beispielsweise nach einer Zusammenstellung von E. Abderhalden aus dem Jahre 1908 bei der Hydrolyse 100 Teile Milchalbumin 19,4 Teile Leucin, dagegen 100 Teile Casein 10,5 Teile, und Leim gar nur 2,1 Teile. Die Verschiedenheit der einzelnen Eiweißkörper mußte daher auf das verschiedene Mengenverhältnis der in ihnen enthaltenen Bausteine zurückgeführt werden.

Von dieser Erkenntnis ausgehend, nahm Emil Fischer an der Wende des Jahrhunderts seine Vorstudien zur Synthese der Eiweißkörper auf. Er dachte sich, daß in den Proteinen die Aminosäuren nach Art der Säureamide miteinander verkuppelt sind. Im Prinzip kann man sich z. B. die Verkettung von zwei Molekeln Glycin zu einem Diglycin $H_2N.CH_2.CO.NH.CH_2.COOH$ denken. Um dieses Prinzip aber zum Aufbau komplizierter Gebilde dieser Art zu verwirklichen, bedurfte es eines außerordentlichen Aufwandes von experimentellem Scharfsinn und Geschick. Auf die Einzelheiten dieser bewunderungswürdigen Arbeiten kann ich hier nicht eingehen. Ihr Ergebnis war die Herstellung von Kondensationsprodukten, die in ihren Eigenschaften den natürlichen Peptonen schon recht nahe kamen. E. Fischer hat sie deshalb Polypeptide genannt. So gelang es ihm schließlich, 18 Glycin- und Leucinmolekeln zu einer Verbindung mit dem Molekulargewicht 1213 zusammenzuschweißen. — Auch Th. Curtius ist hier ähnliche Wege gegangen. — Unter den partiellen Spaltungsprodukten der Eiweißkörper konnte Emil Fischer Dipeptide feststellen, die sich mit synthetisch dargestellten identisch erwiesen.

Auch der Abbau der Eiweißkörper im Organismus ist in neuerer Zeit sehr eifrig studiert worden. An die älteren Arbeiten W. Kühnes schlossen sich spätere Untersuchungen von M. Nencki, Fr. Hofmeister, A. Kossel, E. Abderhalden u. a. Besonders der letztgenannte konnte zeigen, daß die Eiweißkörper durch den Verdauungsprozeß bis zu den Aminosäuren abgebaut, und aus diesen wieder aufgebaut werden. Da-

durch ist jede Tierart befähigt, aus den ihr in der Nahrung zugeführten Eiweißstoffen die für ihre besonderen Lebensbedürfnisse anders zusammengesetzten Proteinkörper zu bilden.

Nachdem Emil Fischer im Jahre 1910 seine Untersuchungen über die Polypeptide zu einem gewissen Abschluß gebracht hatte, wendete er sich einem neuen Arbeitsfelde zu: der Erforschung der Flechten- und Gerbstoffe. Er ging dabei von der Überlegung aus, daß diese Stoffe wahrscheinlich durch Verkettung von Benzoloxycarbonsäure-Molekeln entstehen, ähnlich wie die Polypeptide aus der Vereinigung von Aminosäuren hervorgehen. So kann z. B. aus zwei Molekeln p-Oxybenzoesäure, indem die Carboxylgruppe der einen mit der phenolischen Hydroxylgruppe der andern verestert wird, eine Verbindung

$$HO . C_6H_4 . CO . O . C_6H_4 . CO . OH$$

entstehen. Solche Kombinationen hatte man schon früher in den Gerbstoffen angenommen. E. Fischer konnte hier die auf dem Polypeptid-Gebiete gemachten Erfahrungen mit ausgezeichnetem Erfolge verwerten. Er stellte Kondensationsprodukte aus aromatischen Oxycarbonsäuren dar, welche z. T. mit natürlichen Gerb- und Flechtenstoffen große Ähnlichkeit zeigten, und die er als „Depside" bezeichnete (aus dem Griechischen δέψειν, gerben); je nachdem zwei, drei oder mehr Molekeln zusammentreten, Di-, Tri-, Polydepside. — Der wichtigste Gerbstoff, das Tannin ist bekanntlich ein Kondensationsprodukt der Gallussäure, welches früher als eine Digallussäure aufgefaßt wurde. Es wurde immer zuckerhaltig befunden, aber die Frage, ob der Zucker ein wesentlicher Bestandteil ist, oder ob er nur der leicht löslichen, nicht kristallisierbaren Gerbsäure als Beimengung anhaftet, konnte bis in die neueste Zeit nicht entschieden werden. E. Fischer bewies, daß der Traubenzucker zur Tanninmolekel gehört, aber auch, daß diese viel komplizierter ist als man früher glaubte. Er stellte eine Pentadigalloylglykose dar, welche die größte Ähnlichkeit mit dem natürlichen Gerbstoff besitzt. Bei diesen Synthesen von Gallussäure-Derivaten der Zucker erhielt er eine Verbindung von dem Molekulargewicht 4021, welches bedeutend größer ist, als das des kompliziertesten Polypeptids.

Schließlich ist noch eine sehr merkwürdige Erscheinung zu erwähnen: die der kristallinischen Flüssigkeiten, welche O. Lehmann im Jahre 1889 an dem kurz vorher von Fr. Reinitzer dargestellten Cholesterylbenzoat entdeckt hat. Im folgenden Jahre machte L. Gattermann Mitteilung über entsprechende Beobachtungen am Azoxyanisol und Azoxyphenetol. Das p-Azoxyanisol, $CH_3O . C_6H_4 . N_2O . C_6H_4 . OCH_3$ schmilzt bei 116° scharf zu einer trüben Flüssigkeit, welche dann bei 134° plötzlich klar wird. Die trübe Flüssigkeit zeigt das optische Verhalten anisotroper Kristalle.

Die kristallinischen Flüssigkeiten (oder flüssigen Kristalle) sind bis in die neueste Zeit Gegenstand zahlreicher Untersuchungen gewesen. Anfänglich war man geneigt, sie als Suspensionen fester Kristalle in einem flüssigen Anteil desselben Stoffes aufzufassen; diese Ansicht hat sich aber nicht bestätigt, vielmehr erwiesen sie sich als durchaus homogen. Im Laufe der Jahre wurden noch zahlreiche weitere Beispiele aufgefunden, besonders D. Vorländer hat das Beobachtungsmaterial sehr bereichert. Er konnte zeigen, daß der anisotrop-flüssige Zustand durch eine langgestreckte Struktur der Molekel bedingt ist, wie sie z. B. im Azoxyphenetol vorhanden ist. Offenbar ordnen sich solche Molekeln auch im flüssigen Zustand parallel, wodurch die Anisotropie hervorgerufen wird. — Ganz kürzlich hat B. P. Haigh geltend gemacht, die „flüssigen Kristalle" seien feste Körper, die einen sehr geringen Elastizitätsmodulus besitzen und deshalb besser als „plastische Kristalle" zu bezeichnen seien.

Ein Gegenstück zu den Erscheinungen der kristallinischen Flüssigkeiten bildet die von H. Freundlich und H. Diesselhorst 1915 beobachtete Tatsache, daß kolloidale Lösungen von Vanadinpentoxyd, wenn sie in Bewegung sind, stark doppelbrechend werden. Die ultramikroskopische Untersuchung ergab, daß die Kolloidteilchen dieses Sols stäbchenförmig sind; in der strömenden Flüssigkeit müssen sie sich parallel richten, wodurch auch in diesem Fall eine Anisotropie entsteht, die die Doppelbrechung verursacht. Eisenhydroxydsole zeigen dieselbe Erscheinung.

Von anorganisch-chemischen Arbeiten der jüngsten Zeit seien noch die mit großer Experimentierkunst durchgeführten Untersuchungen von Alfred Stock über leichtflüchtige Bor- und Siliciumverbindungen erwähnt. Für das Silicium bestätigen sie die frühere Erfahrung, daß die Ähnlichkeit mit dem Kohlenstoff sich auf die Vierwertigkeit beider Elemente beschränkt, während ihr chemischer Charakter ein völlig verschiedener ist. So sind die dem Methan und seinen Homologen entsprechenden Siliciumwasserstoffe SiH_4, Si_2H_6, Si_3H_8 etc. von Stock Monosilan, Disilan, Trisilan etc. genannt, an der Luft selbstentzündlich; mit Wasser zersetzen sie sich unter Entwickelung von Wasserstoff und Abscheidung von SiO_2. Die Alkylderivate des Monosilans, $SiH_3.CH_3$, $SiH_2(CH_3)_2$, stehen in ihren Eigenschaften zwischen CH_4 und SiH_4. — Ketten von Siliciumatomen sind viel unbeständiger als Kohlenstoffketten; sie scheinen um so leichter zu zerfallen, je länger sie sind. — Die hier und da geäußerte Vermutung, es könnten heißere Himmelskörper Lebewesen beherbergen, deren Leib, statt aus Kohlenstoff-, aus Siliciumverbindungen aufgebaut ist, findet also durch das Experiment keine Stütze.[72])

Von andern Anorganikern nenne ich noch K. A. Hofmann, R. Schenck, O. Ruff, O. Brunck, A. Rosenheim, R. J. Meyer.

---

[72]) Vergl. besonders A. Stock, Siliciumchemie und Kohlenstoffchemie, Ber. d. Deutsch. chem. Gesellsch., **50**, 170 [1917]; ferner Ber. **54**, A. 142 [1921].

Die chemische Industrie im neunzehnten und zwanzigsten Jahrhundert.

Wie schon im Anfang dieser Vorlesungen betont, ist gewerbliche Tätigkeit auf chemischer Grundlage so alt wie die menschliche Kultur. Es wurde damals an die Herstellung gebrannter Tongeräte, die Gewinnung der Metalle, das Brotbacken, die Bereitung gegorener Getränke, das Kalkbrennen und die Herstellung des Mörtels erinnert sowie an die Färbung der Textilfasern, in welcher Kunst es schon die alten Ägypter zu hoher Vollendung gebracht hatten. Aber an all das denken wir nicht, wenn wir von chemischer Industrie sprechen. Etwas näher kommt dem schon die Bereitung der zahlreichen, meist metallischen Präparate, welche aus den Tiegeln und Retorten der Alchemisten und Iatrochemiker herauskristallisiert, präzipitiert oder sublimiert wurden; doch auch sie war von einer Industrie im heutigen Sinne so verschieden wie das Faustsche Laboratorium von dem stadtähnlichen Häusergewirr einer modernen Fabrik.

Nicht wenige unserer großen chemischen Industrien entstanden auf der Grenze des achtzehnten und neunzehnten Jahrhunderts. So die Fabrikation der künstlichen Soda, des Chlorkalks, des Leuchtgases, des Rübenzuckers; nur die Schwefelsäure hat eine längere Vergangenheit.

Das fast gleichzeitige Entstehen so verschiedenartiger und zunächst voneinander ganz unabhängiger Gewerbszweige ist sicher kein Zufall. 1774 hatten Priestley und Scheele den Sauerstoff entdeckt, und in dem Zeitraume von 1772 bis etwa 1785 führte Lavoisier seine grundlegenden Arbeiten aus, welche den Sturz der phlogistischen Lehre herbeiführten und die Chemie in den Rang einer exakten Naturwissenschaft erhoben. Die Periode glänzender Entdeckungen, welche damit inauguriert wurde, kam nicht nur der reinen Wissenschaft, sondern nicht minder deren praktischen Anwendungen zugute. So ist zugleich mit der chemischen Wissenschaft auch die chemische Industrie geboren worden.

Die Fabrikation der Schwefelsäure ist also die älteste unter den chemischen Großindustrien. Wie früher erwähnt, war

26*

diese Säure schon den Alchemisten Pseudo-Geber, Albertus Magnus und Pseudo-Basilius bekannt. Eine Schwefelsäure-Industrie entstand aber zuerst in Böhmen, wo die Gewinnung von „rauchendem Vitriolöl" auf Grund des Vorkommens pyrithaltigen „Alaunschiefers" in der Gegend von Pilsen betrieben wurde. Die dortigen Schwefelwerke werden schon im Jahre 1526 erwähnt.

Gegen 1740 scheint die erste Fabrik „englischer Schwefelsäure" bei London errichtet worden zu sein: das Verfahren bestand darin, daß in großen Glasgefäßen, auf deren Boden sich Wasser befand, Schwefel unter Zusatz von etwas Salpeter verbrannt wurde. Das Produkt wurde unter dem Namen „Oil of vitriol made by the bell" verkauft. Bald darauf wurden gleichfalls in England die ersten Bleikammern errichtet.

Ein großes Verdienst um die Theorie und Praxis des Bleikammerprozesses erwarben sich die Franzosen Clément und Desormes. Sie erkannten 1806, daß das eigentliche oxydierende Agens, welches die zuerst gebildete schweflige Säure in Schwefelsäure überführt, der Sauerstoff der Luft sei, und daß den aus dem Salpeter entwickelten Stickoxyden nur die, allerdings sehr wichtige Rolle der Sauerstoffübertragung zukomme. Damit erst war der Schwefelsäurebereitung die wissenschaftliche Grundlage und die Möglichkeit zu rationeller Betriebsführung gegeben. — Ein weiterer Fortschritt wurde durch das 1827 von Gay-Lussac angegebene, aber erst viel später zu allgemeiner Anwendung gelangte Verfahren erzielt, welches in der Kondensation der noch mit den Kammergasen entweichenden Stickoxyde in konzentrierter Schwefelsäure besteht. — Die Ergänzung des „Gay-Lussac-Turmes" wurde später der „Glover-Turm", in welchem die nitrose Gay-Lussac-Säure denitriert und zugleich die in den heißen Röstgasen aufgespeicherte Wärme zur Konzentration der verdünnten „Kammersäure" verwertet wird. Soweit der Gloverturm hierfür nicht ausreicht, wird die weitere Konzentration bekanntlich zunächst in Bleipfannen und schließlich in Platinapparaten, neuerdings auch in Apparaten aus andern Materialien ausgeführt.

Als Ausgangsmaterial für die Gewinnung der Schwefelsäure diente anfänglich sizilianischer Schwefel. Gegen Ende der dreißiger Jahre trat an dessen Stelle der Pyrit, und seit Ende der fünfziger Jahre wurden besonders spanische und portugiesische Kiese mit einem Kupfergehalt von 3 bis 4½% Kupfer verwendet, aus deren

Abbränden das Kupfer und schließlich noch die minimalen Spuren von Silber gewonnen wurden. — Neben Pyrit werden jetzt auch die kiesigen bzw. blendigen Kupfer- und Zinkerze auf Schwefelsäure verarbeitet und dadurch wenigstens ein Teil des so lästigen und der Vegetation schädlichen Hüttenrauches beseitigt.

Die in der Bleikammer sich abspielenden chemischen Prozesse haben durch ausgezeichnete Untersuchungen von Rud. Weber, Clemens Winkler, G. Lunge, Raschig u. a. eine bis ins kleinste gehende Bearbeitung gefunden. — Die für die Kontrolle des Bleikammerprozesses unentbehrliche technische Gasanalyse wurde besonders durch Orsat, Cl. Winkler, H. Bunte und W. Hempel ausgebildet.

Die in der zweiten Hälfte des vorigen Jahrhunderts rasch emporgeblühte Teerfarbenindustrie, insbesondere die Erzeugung des künstlichen Alizarins, bedurfte einer rauchenden Schwefelsäure, deren Anhydridgehalt denjenigen des böhmischen Handelsproduktes bedeutend überstieg. Da erschien im Jahre 1875 eine Arbeit von Clemens Winkler, durch welche die Aufmerksamkeit auf die an sich seit längerer Zeit bekannte Bildung von Schwefelsäureanhydrid durch Vereinigung von Schwefeldioxyd und Sauerstoff unter Mitwirkung eines Kontaktkörpers gelenkt wurde. Das „Kontaktverfahren“ ist dann von R. Knietsch in der Badischen Anilin- und Sodafabrik theoretisch durchgearbeitet und zu einem hohen Grade von Vollkommenheit ausgebildet worden. Gegenwärtig wird nicht nur Schwefelsäureanhydrid und „Oleum“ (rauchende Schwefelsäure), sondern auch 66-grädige und 100-prozentige Schwefelsäure durch das Kontaktverfahren hergestellt.

Während des Krieges zwang die Not zur Ausarbeitung von Verfahren, um Schwefelsäure aus Gips zu gewinnen. Die Badische Anilin- und Sodafabrik setzt Gips mit synthetischem Ammoniak und Kohlendioxyd zu kohlensaurem Calcium und Ammoniumsulfat um, welch letzteres der Landwirtschaft zugeführt wird.

Von alkalischen Substanzen war im Altertum nur die Holzasche und, da wo sie sich findet, die natürliche Soda bekannt, sowie die sodahaltige Asche von See- und Strandpflanzen. Die Araber lehrten dann die Erzeugung von Alkali durch Verkohlen von Weinstein. Eine Unterscheidung in mineralisches und vegetabilisches Alkali machte man erst in der ersten Hälfte des achtzehnten Jahrhunderts. — Der Bedarf an Alkali, vorzüglich für die

Erzeugung der Seife und des Glases, wurde bis zur französischen Revolution hauptsächlich in Gestalt von Pottasche gedeckt; diese war damals wohlfeiler als die Soda. Aber die immer mehr gesteigerte Anforderung, welche u. a. durch die Entwickelung der Baumwollindustrie einen mächtigen Impuls erhielt, nötigte dazu, sich nach anderen Hilfsquellen zur Befriedigung dieses Bedürfnisses umzusehen. Es lag nahe, das in unerschöpflicher Menge sich bietende Chlornatrium auf Soda und Ätznatron zu verarbeiten. Im Jahre 1775 setzte die Pariser Akademie einen Preis von 12 000 Livres für die Lösung dieser Aufgabe aus. Den eingelieferten Bearbeitungen konnte er zwar nicht zuerkannt werden, aber die gegebene Anregung wurde zum Ausgangspunkte für die Arbeiten des Mannes, welcher als der Erfinder der künstlichen Soda für alle Zeiten dasteht: Nicolas Leblanc. Die Ausarbeitung des noch heute nach ihm benannten Verfahrens scheint 1787 abgeschlossen gewesen zu sein. Auf dasselbe wurde mit Geldmitteln des Herzogs Philipp v. Orléans (Egalité) eine Fabrik gegründet, die zunächst auch gut prosperierte. Aber die Stürme der Revolution haben diese ersten Früchte verweht; der „Bürger Egalité" wurde in dem Schreckensjahre 1793 hingerichtet, und im folgenden Jahre erließ der Wohlfahrtsausschuß ein Dekret, nach welchem alle, die im Besitze von Verfahren zur Bereitung von Soda waren, verpflichtet wurden, ihre Erfahrungen dem Staate zur Verfügung zu stellen, „um die Fesseln der Handelsabhängigkeit von fremden Nationen abzustreifen und dem Vaterlande Vorteile für seine Verteidigungsmittel zu gewähren". — Hierdurch war Leblancs aufkeimender Wohlstand vernichtet; das undankbare Vaterland trieb ihn schließlich zur Verzweiflung, und im Jahre 1806 endete er sein Leben durch eigene Hand.

Das Verfahren Leblancs hat in der ersten Hälfte des vorigen Jahrhunderts eine mächtige Entwickelung genommen; besonders in England entstanden gewaltige Alkaliwerke. Da im ersten Stadium dieses Verfahrens Chlornatrium durch Einwirkung von Schwefelsäure in Natriumsulfat übergeführt wurde, so war dieser Prozeß direkt mit der Schwefelsäureindustrie verknüpft. Als Nebenprodukt wurden enorme Mengen von Salzsäure gewonnen, welche bei der Bleiche der Baumwolle, in der Zuckerraffinerie zur Wiederbelebung der Knochenkohle und für viele andere Zwecke, vor allem aber zur Gewinnung von Chlorkalk massenhafte Verwendung fanden. — Die Chlorentwickelung geschah mittels Braunsteins und

wurde erst zu einem technischen Verfahren durch die Ausarbeitung der Braunstein-Regeneration durch Walther Weldon. Sein Verfahren hat sich von England aus auch auf dem europäischen Kontinent verbreitet. — Auf einer andern Grundlage beruhte das Verfahren der Chlordarstellung nach Henry Deacon, bei welchem Chlorwasserstoffgas mit Luft gemengt über einen erhitzten Kupfer-Katalysator geleitet und dadurch zu Wasser und freiem Chlor umgesetzt wurde. — Der nach der Auslaugung der Rohsoda bleibende „Sodarückstand", welcher der Hauptsache nach aus Schwefelcalcium bestand, wurde nach verschiedenen Verfahren auf freien Schwefel, in geringem Maße auch auf Natriumthiosulfat verarbeitet. Hier mag besonders auf die Verfahren von Schaffner und Mond, Schaffner und Helbig, Claus und Chance verwiesen werden. — Endlich ist noch das Hargreavessche Verfahren der Sulfatdarstellung zu erwähnen, bei welchem ein Gemenge von Röstgasen, Luft und Wasserdampf über erhitztes Chlornatrium geleitet und so die Umwandlung des Schwefeldioxyds in Schwefelsäure, also der ganze Bleikammerprozeß für den Zweck der Sodagewinnung, umgangen wurde.

Im Jahre 1861 nahm der Belgier Ernest Solvay sein erstes Patent auf die Darstellung von Soda nach dem Ammoniakverfahren. Die demselben zugrunde liegende Reaktion, durch welche Chlornatrium, Kohlensäure und Ammoniak zu Natriumbicarbonat und Salmiak umgesetzt werden, war schon früher bekannt. Aber es bedurfte der großen technischen Begabung und der Energie Solvays, um den Vorgang zu einem technisch und wirtschaftlich durchführbaren Verfahren zu gestalten, wobei besonders die Konstruktion geeigneter Apparate von ausschlaggebender Bedeutung war. Im Jahre 1863 errichtete er die erste Fabrik nach seinem System, aber erst nach zehn Jahren rastloser Arbeit war das Verfahren lebensfähig geworden. Nun begann ein gewaltiges Ringen zwischen dem neuen Verfahren und dem alten Leblanc-Prozeß, das Jahrzehnte anhielt und schließlich zugunsten des Solvay-Prozesses ausging. Ein Hauptvorzug des Ammoniakverfahrens bestand in dem geringen Verbrauch an Brennmaterial, und es wäre aus dem Kampfe noch früher als Sieger hervorgegangen, hätte nicht der Leblanc-Prozeß die Gewinnung der Salzsäure als Nebenprodukt zu seinen Gunsten buchen können. Bei dem Ammoniakverfahren geht das Chlor in den Chlorcalciumlaugen verloren, und vielfache Ver-

suche, es aus diesen in eine nutzbare Form überzuführen, wurden gemacht, ohne ihr Ziel zu erreichen. Wenn trotzdem das Ammoniakverfahren besonders in Deutschland und Frankreich den Leblanc-Prozeß fast vollständig aus dem Felde geschlagen hat, so liegen die Gründe z. T. in seiner außerordentlichen Vervollkommnung, besonders in der Verringerung der Ammoniakverluste; es haben aber noch andere Umstände dabei mitgespielt. Langjährige Bemühungen waren auf die Darstellung von Chlor und Salzsäure aus den chlormagnesiumhaltigen Endlaugen gerichtet, welche bei der Kochsalzgewinnung in den südfranzösischen Meersalinen und bei der Verarbeitung des staßfurter Carnallits auf Chlorkalium übrig bleiben, ein durchschlagender Erfolg wurde aber nicht erzielt. Ganz anders gestalteten sich die Verhältnisse, als in den neunziger Jahren die elektrolytischen Verfahren zur Darstellung von Ätzkali und Ätznatron Eingang in die Technik fanden. Durch sie wird das Chlor in einfachster Weise und im Zustande der Reinheit gewonnen, wodurch der Leblanc-Prozeß aus seiner letzten Verteidigungslinie verdrängt wurde. Auf dem europäischen Kontinent hat er nun wohl jede Bedeutung verloren, und auch in England sind gewaltige Ammoniaksoda-Werke entstanden.

Die Salzsäure wird noch jetzt aus Chlornatrium durch Umsetzung mit Schwefelsäure gewonnen; aber das dabei entstehende Natriumsulfat wird kaum mehr auf Soda verarbeitet, sondern wandert größtenteils in die Glasfabriken. Und es ist schon allen Ernstes die Frage erörtert worden, ob nicht die Zeit kommen wird, da man die Salzsäure, in Umkehrung des bisherigen Verhältnisses, aus dem elektrolytischen Chlor darstellen wird.

Im Jahre 1839 ließ die preußische Regierung bei dem in der Provinz Sachsen gelegenen Städtchen Staßfurt erfolgreich auf Steinsalz bohren, die Förderung konnte aber erst 1856 beginnen. Dem preußischen Beispiel folgte sehr bald der anhaltische Nachbarstaat. Bei den Bohrungen stieß man auf eine Schicht salziger Mineralien, welche zunächst als unbrauchbar auf die Seite geworfen wurden. Diese sogenannten Abraumsalze wurden von Heinr. Rose und Rammelsberg untersucht und erwiesen sich als stark kalihaltig. Die große Bedeutung dieser Tatsache für die Landwirtschaft ist in ihrem vollen Umfange wohl zuerst von Adolf Frank gewürdigt worden, der im Frühjahr 1861 eine kleine, auf tägliche Verarbeitung von 100 Zentner Abraumsalz eingerichtete Chlorkalium-

fabrik ins Leben rief. Es folgten bald weitere Anlagen, unter denen besonders die von Vorster & Grüneberg als bahnbrechend genannt sei.

Das war der Anfang der deutschen Kaliindustrie, die bis zum Weltkriege die Landwirtschaft diesseits und jenseits des Ozeans mit Kalisalzen versorgte. Das staßfurter Steinsalzlager hat eine außerordentliche Ausdehnung, es zieht sich fast unter der ganzen norddeutschen Tiefebene hin und ist meist von Abraumschichten bedeckt, von deren Bestandteilen für die Gewinnung des Chlorkaliums hauptsächlich der Carnallit, $KCl . MgCl_2 . 6\,H_2O$ in Betracht kommt, während Kainit, $KCl . MgSO_4 . 3\,H_2O$ im gemahlenen Zustande direkt als Düngemittel benutzt wird. Vor einer Reihe von Jahren wurden auch im Elsaß beträchtliche Kalisalzlager entdeckt, welche ja durch den Frieden von Versailles dem deutschen Vaterlande verloren gegangen sind. — Die chlormagnesiumhaltigen Endlaugen von der Darstellung des Chlorkaliums aus Carnallit sind für die Industrie eine Verlegenheit, und wir sahen schon, wie man versucht hat, sie für die Darstellung von Salzsäure und Chlor nutzbar zu machen. Diese Bemühungen hatten keinen dauernden Erfolg; aber die Endlaugen enthalten 0,2—0,25 Prozent Brom, und sie werden nach dem Vorgange Adolf Franks seit 1865 zur Gewinnung dieses Elementes verarbeitet.

Außer für die Landwirtschaft dient das Chlorkalium auch der chemischen Industrie zur Darstellung von Pottasche und andern Kalisalzen. Von besonderer Wichtigkeit war die Fabrikation des sogenannten Konversionssalpeters durch Umsetzung von Chilisalpeter mit staßfurter Chlorkalium. Andere Quellen für Kalisalze wurden die bei der Vergärung der Rübenzucker-Melasse auf Spiritus abfallende Schlempekohle und die Wollschweißasche der Wollwäschereien; beide bestehen zum größten Teil aus kohlensaurem Kalium.

Während des Weltkrieges wurden im Auslande, besonders in Amerika, viele Versuche zur Erschließung noch weiterer Kaliquellen gemacht. Als Rohmaterialien dienten in erster Linie Feldspat u. a. kalihaltige Silikate, ferner Alaunstein, Kelp, die Mutterlaugen der Meersalinen, endlich der Flugstaub der Hochöfen und der Zementöfen. Angeblich soll dadurch der Bedarf der Vereinigten Staaten an Kalisalzen jetzt vollkommen aus dem Lande gedeckt werden.

Die Elektrolyse der Chloralkalien wurde schon kurz gestreift. Hier wirkte zu Anfang der neunziger Jahre die chemische Fabrik Griesheim-Elektron unter der Leitung J. Stroofs bahnbrechend durch Ausarbeitung ihres Diaphragma-Verfahrens; dazu trat dann das Quecksilberkathoden-Verfahren und das aussiger Glockenverfahren. Es waren bedeutende Schwierigkeiten zu überwinden, von denen hier nur erwähnt sei, daß das griesheimer Verfahren erst lebensfähig wurde, als es gelungen war, ein Material für das zu verwendende Diaphragma herzustellen, das genügende Widerstandsfähigkeit gegen Chlor und ätzendes Alkali besaß. Seitdem hat sich die Elektrolyse der Alkalichloride zu einem wichtigen Zweige der chemischen Industrie entwickelt. Besonders wertvoll ist dabei das Auftreten freien Wasserstoffs an der Kathode, der als Füllgas für Luftschiffe und für die technische Synthese des Ammoniaks in neuester Zeit so große Bedeutung erlangt hat. — Auch das chlorsaure Kalium wird jetzt wohl ausschließlich elektrolytisch dargestellt.

Ein alkalisches Salzmineral von hervorragender praktischer Verwertbarkeit ist ferner der Chilisalpeter. Der „Caliche" genannte Rohstoff enthält 15 bis 65 Prozent Natriumnitrat, außerdem Chlornatrium, Kaliumperchlorat und 0,05 bis 0,5 Prozent Jod, dieses größtenteils in Form von Jodat. Das Mineral wird in Chile durch Auslaugen und Eindampfen auf Rohsalpeter verarbeitet, welcher bis zum Weltkriege in Schiffsladungen nach Europa gebracht und größtenteils als Stickstoffdünger verwendet wurde. Wegen der schädlichen Wirkungen des Perchlorates auf die Pflanzen arbeitete man auf möglichste Beseitigung dieser Beimengung hin. — Die Mutterlaugen von der Salpeterkristallisation liefern die größten Mengen Jod in den Handel; die Gewinnung des Jods aus der Asche von Meeresalgen ist aber daneben noch immer in Betrieb.

Die Verwendung des Natronsalpeters zur Bereitung des Konversions-Salpeters wurde schon erwähnt; doch ist die Produktion des letzteren infolge der Verdrängung des alten Schwarzpulvers durch das rauchschwache Pulver bedeutend zurückgegangen. Dafür erforderte die Erzeugung der Salpetersäure, welche zur Herstellung der nitrierten Zellulosen und des Nitroglycerins in der Industrie der Explosivstoffe eine so stark vermehrte Anwendung gefunden hat, auch entsprechend größere Mengen von Natriumnitrat. — Endlich dient der Natronsalpeter zur Darstellung von Natri-

umnitrit, welches in der Farbstoffindustrie und in der Industrie der pharmazeutischen Präparate, vor allem zum Diazotieren primärer Basen in großen Mengen verbraucht wird.

In jüngster Zeit haben sich die Verhältnisse dadurch sehr geändert, daß es gelungen ist, den Stickstoff der Luft in technisch hinreichendem Maße in Salpetersäure und salpetersaure Salze überzuführen. Davon haben wir noch zu sprechen.

Von Alkalisalzen seien schließlich noch die Cyanide erwähnt, welche schon früher zur galvanischen Vergoldung, Versilberung etc. in mäßigen Quantitäten gebraucht wurden; seit etwa dreißig Jahren sind sie für die Goldgewinnung, namentlich in Transvaal, von großer Bedeutung geworden. Die alte Darstellung aus Ferrocyanid ist deshalb durch vorteilhaftere synthetische Verfahren ersetzt worden. — Im Jahre 1898 gelang der Zuckerraffinerie Dessau die Gewinnung von Ammoniak und Cyanverbindungen aus den bei der Herstellung der Schlempekohle entweichenden Gasen.

Neben dem Chilisalpeter und den Kalisalzen liefert die chemische Industrie der Landwirtschaft noch zwei andere wichtige Mineralstoffe: Phosphorsäure und Ammoniak. Das Bedürfnis nach Phosphorsäure wurde durch die Einfuhr von Guano, durch Knochenmehl, und vor allem durch die Fabrikation der Superphosphate befriedigt. Diese werden jetzt fast ausschließlich durch Aufschließung der seit Ende der achtziger Jahre erschlossenen Phosphorite von Florida und Südcarolina mittels Schwefelsäure hergestellt. Da dieselben einige Prozente Fluorcalcium enthalten, so entweicht dabei Fluorwasserstoff und Fluorsilicium, welche der Vegetation sehr schädlich sind und daher böse Rauchschäden herbeiführen können. Sie werden jetzt verdichtet und die gewonnene Flußsäure zum Glasätzen, zur Verhinderung der Milchsäuregärung in der Spiritusbrennerei etc. verwertet.

Eine ganz neue Quelle von Phosphorsäure wurde der Landwirtschaft zu Ende der siebziger Jahre erschlossen: die phosphorhaltigen Eisenerze, Minette und Raseneisenstein. Aus diesen konnte man früher ein phosphorfreies Eisen nicht gewinnen, und da Phosphor das Eisen kaltbrüchig macht, so galten sie mit Recht als minderwertig oder unbrauchbar. Da zeigten im Jahre 1878 Thomas und Gilchrist, daß man aus einem phosphorhaltigen Roheisen phosphorfreies Flußeisen erzeugen kann, wenn man es nach dem Vorgange von Bessemer in einem Luftstrome schmilzt, dabei aber

die „Bessemerbirne“ mit einem „basischen Futter“ auskleidet und außerdem noch basische Zuschläge — Kalk — verwendet. Der Phosphor verbrennt zu Phosphorsäure, welche sich mit dem Kalk zu einem basischen Phosphat verbindet. Es hat sich nun gezeigt, daß dieses Produkt, die „Thomasschlacke“, ohne Aufschließung in feingemahlenem Zustande einen ausgezeichneten Phosphatdünger darstellt. Durch dieses Verfahren ist daher zugleich der Eisenindustrie und der Landwirtschaft ein Dienst von unermeßlicher Tragweite geleistet worden.

Für das Ammoniak und seine Verbindungen kam bis zum Ausbruch des Weltkrieges als Ausgangsmaterial wohl fast nur der Stickstoff der Steinkohlen in Betracht. Anfangs handelte es sich nur um das bei der Leuchtgasfabrikation gebildete Ammoniak; später kam dafür auch die Ammoniakbildung bei der Koksgewinnung in Betracht und erlangte allmählich immer größere Bedeutung. Das bei diesen Operationen als Nebenprodukt abfallende Ammoniak wird in der Hauptsache auf Ammoniumsulfat verarbeitet und als solches der Landwirtschaft zur Verfügung gestellt. So wird aber bisher nur etwa ein Viertel des in den Steinkohlen enthaltenen Stickstoffs nutzbar gemacht, auch sind keineswegs alle Kokereien auf die Ammoniakgewinnung eingerichtet; vor allem aber geht bei allen offenen Feuerungen das Ammoniak mit den übrigen Nebenprodukten der Steinkohlendestillation verloren. Wie B. Lepsius berichtet, gewann man im Jahre 1911 nur 75000 Tonnen oder den dreißigsten Teil des in den geförderten Kohlen enthaltenen Stickstoffs. — Auch die Grundlagen der Ammoniakgewinnung haben durch die technische Synthese des Ammoniaks aus den Elementen eine wesentliche Veränderung erfahren.

Das Verhalten der Steinkohlen bei der trockenen Destillation wurde schon gegen Ende des 17. Jahrhunderts von verschiedenen Seiten untersucht, z. B. von Becher; aber eine Verwertung dieses Vorganges zur Gaserzeugung beginnt erst mit Ende des 18. Jahrhunderts. Im Jahre 1792 beleuchtete William Murdock sein Wohnhaus zu Redruth in Cornwall mit Steinkohlengas, 1798 und 1802 verschiedene englische Fabriken, und 1813 führte er, nachdem sein Schüler Samuel Clegg die erforderlichen Retorten, Reinigungs-, Regulier- und Meßapparate konstruiert hatte, die Gasbeleuchtung in der Stadt London ein. Da mußten aber erst große Vorurteile überwunden werden. Wie Max Maria v. Weber

in seinem Werke „Vom rollenden Flügelrade“ berichtet, stand selbst Humphry Davy der neuen Erfindung skeptisch gegenüber, und als im Jahre 1808 der „Lichtverkauf“ beginnen sollte, hatten, wie Clegg erzählt, Gelehrte dem Magistrat gesagt, der kleine Gasbehälter sei so gefährlich, als wenn er voll Schießpulver wäre, und durch das kleinste Loch in seinem Blech könne das Gas Feuer fangen, explodieren und halb Middlessex in die Luft sprengen. „Ich bekam keine Erlaubnis, auch nur eine einzige Flamme anzuzünden. Da wurde ich bös und dachte auf ein Kraftmittel, die Leute zu kurieren. Ich lud die Gelehrten und die Magistratspersonen zum Frühstück und nach demselben führte ich sie betrübt in mein schlafendes Werk. Als ich sie aber im Gasometerhause hatte, ließ ich die Türen schließen, daß mir keiner entwischen könne, um Zeugnis gegen mich zu leisten. ergriff eine Spitzaxt — und puff — hieb ich ein fußlanges klaffendes Loch in den Gasometer und zündete den ungeheuren Gasstrahl mit dem Lichte an, das ich in der Hand hatte. Die Lohe schlug bis zum Dach hinan und alles schrie und wollte fliehen. Die Türen waren aber zu und all' die Herren mußten bleiben, und ich blieb unter der Flamme stehen, bis der Gasometer ganz still gesunken und lautlos ausgebrannt war. Da hatten sie sich denn, auf Kosten ihrer Nerven, überzeugt, daß durchaus nicht „der kleinste Funke“ durch „das kleinste Loch“ das Ding in die Luft sprengen könne, wie man ihnen weis gemacht hatte, und im Jahre darauf beleuchtete ich die London-Brücke mit Gas. Aber nun verweigerten die Lampenanzünder, die für ihr Brot fürchteten, den Dienst, da sie sagten, daß jetzt ein Mann so viel Laternen anbrennen könne als sonst zehn, und ich ging die ersten drei Wochen Abend für Abend selbst mit der Leiter auf der Schulter meine Laternen auf der London-Brücke putzen und anzünden.“

Fast um dieselbe Zeit machte der Franzose Lebon die ersten erfolgreichen Versuche, die bei der Destillation des Holzes auftretenden Gase zu Beleuchtungszwecken zu verwerten, und in der ersten Hälfte des 19. Jahrhunderts hat — wenigstens auf dem europäischen Kontinente — das Holzgas auch eine gewisse Bedeutung gehabt; es ist aber später durch das Steinkohlengas vollkommen aus dem Felde geschlagen worden.

Die Kokserzeugung als besonderer Industriezweig hängt eng zusammen mit der Entwickelung des Maschinen- und Eisenbahnwesens und dem dadurch in ungeahnter Weise gesteigerten Bedarf

an Eisen. Früher wurde dieses ausschließlich in mit Holzkohle betriebenen Hochöfen erschmolzen; die erforderlichen Kohlen wurden in der altüberkommenen Weise in Meilern gebrannt. Aber man hätte die wirtschaftlich und klimatisch so wertvollen Wälder ausrotten müssen, hätte man nicht in den Steinkohlen einen vollgültigen Ersatz gefunden. Nur konnten diese wegen der Teerbildung und ihrer Eigenschaft, zu verschlacken, sowie auch wegen ihres Schwefelgehaltes im Hochofen nicht ohne weiteres verwendet werden. Deshalb werden sie für die Zwecke der Metallgewinnung in Koks übergeführt. Aber die günstigsten Bedingungen für die Kokserzeugung decken sich nicht mit denen der Leuchtgasgewinnung. Und so gestaltete sich die Kokerei zu einem, von jener schon in den Apparaten wesentlich abweichenden Betriebe: Gas erzeugt man in Retorten, Koks in Öfen.

Die Verwertung der Nebenprodukte Ammoniakwasser und Teer versuchte und erreichte man zuerst bei der Gasfabrikation. Bei der Koksgewinnung stieß man hiermit anfänglich auf erhebliche Schwierigkeiten. Allmählich wurde man aber der Sache Herr, und jetzt ist wenigstens ein erheblicher Bruchteil der Kokereien auf die Gewinnung der Nebenprodukte eingerichtet.

Der Steinkohlenteer ist ein sehr kompliziertes Gemenge, aus dem im Laufe der Zeit mehr als hundert organische Verbindungen abgeschieden wurden. Sie gehören fast durchgängig der Benzolreihe an. Die technisch wichtigsten: Benzol und seine Homologen, Naphthalin, Anthracen, die Phenole, Pyridin- und Chinolinbasen wurden bereits erwähnt. Sie bilden aber nur einen kleinen Teil des Teers. So liefern bei der Verarbeitung 100 Teile Gasteer beispielsweise 1—1,5 Teile Benzol und Toluol, 0,5 Teile Phenol und 3—6 Teile Naphthalin; dagegen etwa 20 Teile zum Imprägnieren von Eisenbahnschwellen verwendete Schweröle und 50—60 Teile Pech. — 100 Teile Steinkohlen geben 4—5 Teile Gasteer und 2,5—3,5 Teile Koksteer.

Bei der vielseitigen und massenhaften Verwendung der Teerbestandteile, vor allem für die Herstellung der künstlichen Farbstoffe, hat man sich zu Zeiten der Befürchtung hingegeben, daß eines Tages die Mengen des zur Verfügung stehenden Teers dem dauernd wachsenden Bedürfnis nicht mehr genügen würden. Besonders als die elektrische Beleuchtung ihren Siegeslauf begann, dachte man, sie

könnte in absehbarer Zeit die Gasbeleuchtung verdrängen und damit die Quelle der Teerbestandteile zum Versiegen bringen.

Diese Befürchtungen haben sich nicht bestätigt: der Gasverbrauch ist fortdauernd gestiegen, wozu die Erfindung des Gasglühlichtes durch Auer v. Welsbach sehr wirksam beigetragen hat. Dazu kommt die zunehmende Verwendung des Steinkohlengases zum Heizen und zum Betriebe von Motoren. — Die Herstellung der Glühkörper aus cerhaltiger Thorerde hat eine Darstellung dieser Körper in größerem Maßstabe zur Folge, wodurch ihre wissenschaftliche Erforschung ein wertvolles Material erhielt. Das von O. Hahn dargestellte Mesothorium wird in der Medizin ähnlich wie Radium verwendet.

Die Steinkohlen sind nicht das einzige fossile Mineral, welches fabrikmäßig der trockenen Destillation unterworfen wird. Schon lange weiß man, daß Torf, Braunkohlen und bituminöse Schiefer beim Erhitzen unter Luftabschluß ein ähnliches Verhalten zeigen. Die Produkte unterscheiden sich aber von denen der Steinkohlendestillation sehr wesentlich. Besonders wertvoll erwiesen sich schottische Schiefer und ein äußerlich der Braunkohle ähnliches Mineral, der in der Gegend von Halle, Zeitz und Weißenfels durch Tagebau gewonnene Pyropissit (Schweelkohle). Der bei der trockenen Destillation dieser Mineralien gebildete Teer ist ausgezeichnet durch einen Gehalt an festen Kohlenwasserstoffen, welche nach ihrer Isolierung und Reinigung das als Kerzenmaterial dienende Paraffin darstellen. — Neben diesem werden petroleumähnliche Kohlenwasserstoffgemische erhalten, die als Leuchtöle — Photogen, Solaröl — statt des Petroleums, oder wohl auch damit gemischt, gebrannt werden; ferner hochsiedende Maschinen- oder Vulkanöle, Phenole etc. — Diese Industrie ist in Schottland und Deutschland seit der Mitte des vorigen Jahrhunderts in Betrieb. — Ihr nahe verwandt ist die Petroleum-Raffinerie, welche neben den eigentlichen Brennölen Benzin, Maschinenöle und Vaselin liefert. Das Benzin hat in unserer Zeit eine besondere Wichtigkeit für den Betrieb der Automobile erlangt. — Bekanntlich bestehen die amerikanischen Erdöle wesentlich aus den Homologen des Methans $C_n H_{2n+2}$, die europäischen dagegen aus den cyklischen Naphthenen $C_n H_{2n}$

Unter den Leuchtstoffen spielt jetzt auch das Acetylen eine gewisse Rolle, das aus Calciumcarbid durch Einwirkung von Wasser

bereitet wird; das Carbid aber stellt man im elektrischen Ofen dar durch Glühen von Kalk mit Kohle. Wie wir sehen werden, hat es in der Gegenwart noch viel wichtigere Anwendungen gefunden.

Die trockene Destillation des Holzes, welche früher ein Leuchtgas lieferte, dient, wie wir sahen, diesem Zwecke schon lange nicht mehr. Sie wird aber doch noch ausgeführt, einerseits, weil sie eine sehr reine, aschenarme und schwefelfreie Kohle liefert, dann wegen der dabei auftretenden Nebenprodukte. Holzkohle dient noch jetzt in beschränktem Maße zum Betriebe von Hochöfen, so im Harz, in Steiermark, in Schweden, in Nordamerika und namentlich in Rußland; ferner aber ist sie ein Bestandteil des noch immer für besondere Zwecke verwendeten Schwarzpulvers. — Bei der Meilerverkohlung gehen die flüchtigen Destillationsprodukte verloren; sollen sie gewonnen werden, so muß die Verkohlung in Retorten ausgeführt werden. Man erhält dann, außer den brennbaren Gasen, die zur Heizung der Retorten verwertet werden, den Holzteer und Holzessig. Der Holzteer enthält Kreosot, leichte und schwere Öle. Die leichten Öle werden wie Benzin verwertet, die schweren dienen zum Imprägnieren. Aus dem Holzessig gewinnt man Essigsäure und Methylalkohol. Der rohe Holzgeist dient, mit den Pyridinbasen des Steinkohlenteers gemischt, zur Denaturierung des Spiritus.

Das Holz ist in neuerer Zeit auch ein wichtiger Rohstoff für die Papierfabrikation geworden. Früher dienten dazu nur leinene und baumwollene Lumpen — „Hadern“. Mit der ungeheuren Entwickelung des Druck-, vor allem des Zeitungswesens konnte durch sie dem Bedürfnisse nicht mehr genügt werden und man mußte sich nach anderen Rohstoffen umsehen. Unter ihnen erlangte bald der sogenannte Holzschliff eine große Bedeutung, welcher durch mechanisches Zermahlen des Holzes in wald- und wasserreichen Gebirgsgegenden gewonnen wird. Aber die inkrustierenden Substanzen machen die Holzfaser spröde, und man konnte den Holzschliff deshalb nur als Zusatz zur Masse für geringwertige Druckpapiere benutzen. Solche Papiere sind brüchig und vergilben schnell an der Luft. — Durch Entfernung der Inkrusten konnte man diesem Übelstand entgegentreten. Nach dem von Tilghman 1866 patentierten, aber erst zehn Jahre später von Alexander Mitscherlich in Deutschland und von Ekman in Schweden verwirklichten Verfahren wird entrindetes und grob zerkleiner-

tes Fichtenholz unter Druck mit konzentrierter Calciumbisulfitlösung erhitzt und dadurch der Sulfitzellstoff gewonnen. Die ablaufende Sulfitlauge verursacht manche Verlegenheit, da man sie nicht ohne weiteres den Wasserläufen zuführen darf, und vielfache Bemühungen, sie unschädlich und womöglich nutzbar zu machen, haben noch nicht zu befriedigenden Ergebnissen geführt. Da sie vergärbaren Zucker enthält, hat man, wie es scheint nicht ohne Erfolg, versucht, daraus Spiritus zu gewinnen. — Einen Natronzellstoff erzeugt man hauptsächlich durch Aufschließen von Stroh mit Natronlauge; die braunen Kochlaugen müssen aber durch Eindampfen, Kalzinieren und Kaustizieren regeneriert werden, ein umständlicher und kostspieliger Anhängsel des Verfahrens.

Während die Holzverkohlung und die Zellstoffindustrie ihr Rohmaterial von der Forstwirtschaft beziehen, ist die Zuckerfabrikation ein ausgesprochen landwirtschaftliches Gewerbe. Früher diente zur Herstellung von Zucker ausschließlich das Zuckerrohr. Erst 1747 zeigte Marggraf, daß auch die in Europa heimische Runkelrübe (Beta cicla) kristallisierbaren Zucker in reichlicher Menge enthält. Es verging aber über ein halbes Jahrhundert, bis Marggrafs Schüler Franz Carl Achard die wichtige Entdeckung seines Lehrers in die Praxis übersetzte: er errichtete 1799 zu Cunern in Schlesien die erste Rübenzuckerfabrik. Aber die Ergebnisse waren qualitativ und quantitativ wenig befriedigend, und die Versuche wären wohl bald wieder aufgegeben worden, wenn nicht durch die 1806 von Napoleon verhängte Kontinentalsperre dem Kolonialzucker der europäische Markt verschlossen worden wäre. Infolge der dadurch bedingten enormen Steigerung der Zuckerpreise entstanden in Deutschland und Frankreich zahlreiche Zuckerfabriken, welche aber nach dem Sturze Napoleons fast alle wieder eingingen. Nur einige französische Fabriken überdauerten diese Krise, und auf französischem Boden hat sich auch, unterstützt durch hervorragende Gelehrte und Techniker, zuerst eine wirklich lebenskräftige Rübenzuckerindustrie entwickelt. In Deutschland datiert ein nachhaltiger Aufschwung erst etwa aus dem Jahre 1840, und allmählich hat sich die deutsche Rübenzuckerindustrie zu einer der ersten emporgeschwungen. An diesem Erfolge ist, neben den rein technischen Fortschritten, in hervorragendem Grade die systematisch betriebene Veredelung der Rübe und nicht am wenigsten eine weise Zoll- und Steuergesetzgebung beteiligt. Während die ursprünglich

verwendete Rübe durchschnittlich nur 7—8 Prozent Zucker enthielt, ist ihr Zuckergehalt durch die langjährige Zuchtwahl bis gegen 18 Prozent gesteigert worden. So kam es, daß die Rübenzuckerindustrie, welche anfangs durch Schutzzölle gepflegt werden mußte und welche Liebig für eine Treibhauspflanze hielt, schließlich zu einer ergiebigen Steuerquelle und zu einem wichtigen Faktor des nationalen Wohlstandes geworden ist.

Die Zuckergewinnung zerfällt in zwei getrennt betriebene Phasen: die Erzeugung des Rohzuckers und die Zuckerraffinerie. In beiden hat die Ökonomie aller Operationen, vor allem diejenige des Wärmeverbrauchs bei der Saftverdampfung, eine Vollkommenheit erreicht, die wohl kaum übertroffen werden kann. Die Abfallstoffe kommen großen Teils der Landwirtschaft, der sie entstammen, wieder zugute. Die in der „Diffusionsbatterie" ausgelaugten Rübenschnitzel sind ein vortreffliches Viehfutter, welches vielfach noch getrocknet und dadurch haltbar und transportfähig gemacht wird. Der bei der Saftreinigung auftretende „Saturationsschlamm" gibt als Dünger dem Boden einen großen Teil der ihm von der Rübe entzogenen Phosphorsäure zurück, und zugleich erhebliche Mengen unmittelbar assimilierbaren Stickstoffs. Der zuletzt bleibenden „Melasse" wird der Zucker entweder durch besondere Entzuckerungsverfahren entzogen — unter denen heute fast nur noch die Abscheidung als Strontiumsaccharat in Betracht kommt — oder sie wandert in die „Melassebrennereien". Daß die schließlich bleibende „Schlempe" noch die Kalisalze des Rübensaftes in Form von Pottasche zu gewinnen erlaubt, wurde schon erwähnt. Neuerdings wird auch Melasse gemischt mit Rübenschnitzeln oder auch mit ausgepreßten Ölkuchen, Malzkeimen, Kleie u. dergl. zu einem wertvollen Futtermittel verarbeitet.

Ausgesprochen landwirtschaftlich-chemische Gewerbe sind ferner die Fabrikation der Stärke und des Stärkezuckers, sowie die Erzeugung von Spiritus und alkoholischen Getränken. Spiritus wird in Europa meist aus stärkehaltigem, in geringerem Umfange aus zuckerhaltigem Rohmaterial (z. B. Melasse) gewonnen. Die früheren kleinen landwirtschaftlichen Betriebe sind allmählich größeren und vorteilhafter arbeitenden Anlagen gewichen. Zugleich hat die Entwickelung der Bakteriologie, welche zu gezüchteten Hefereinkulturen führte, die Spiritus-

ausbeute bedeutend gesteigert, und die modernen Kolonnenapparate gestatten, in kontinuierlicher Arbeit aus der vergorenen Maische direkt einen 90- bis 96-prozentigen Spiritus zu gewinnen. Aber wenn sich auch die Brennerei auf diese Weise zu einem Großgewerbe emporgeschwungen hat, so ist sie doch noch vielfach ein Anhängsel des landwirtschaftlichen Betriebes, bei welchem die Gewinnung einer für Mastzwecke gut geeigneten Schlempe die Hauptaufgabe bleibt, während der Spiritus dabei als Nebenerzeugnis abfällt.

Seit einer Reihe von Jahren sind in verschiedener Richtung Anstrengungen gemacht worden, Alkohol auf anderem Wege zu gewinnen: zunächst aus dem Äthylen des Steinkohlengases, dann aus Acetylen, ohne jedoch einen praktischen Erfolg zu erzielen. Ferner wurden Verfahren ausgearbeitet, die Zellulose des Holzes durch Schwefelsäure in Zucker und diesen durch Gärung in Alkohol überzuführen. Seit kurzem werden nicht ganz unbeträchtliche Mengen von Spiritus aus den Ablaugen der Sulfitzellulose-Fabrikation gewonnen.

Von der Bierbrauerei gilt ähnliches wie von der Spiritusbrennerei: auch sie nimmt immer mehr den Charakter der Großindustrie an, und sie hat aus den Lehren der Bakteriologie vielleicht noch größeren Nutzen gezogen als jene. — Der Erzeugung des Essigs aus Alkohol ist im Holzessig eine gewichtige Konkurrenz entstanden.

Die Fette des Tier- und Pflanzenreiches dienen vor allem, entsprechend ihrer hohen Verbrennungswärme von etwa 9000 cal., als wertvolle Nahrungsmittel; daneben waren sie früher in Öllampen und als Talgkerzen die hauptsächlichsten Lichtspender während der Nacht; endlich verwendet sie der Seifensieder zur Herstellung desjenigen Produktes, an dessen Verbrauch Liebig den Kulturzustand eines Volkes messen zu können glaubte. Als Fett wurde bis in die neuere Zeit im mittleren Europa Talg verwendet, in Italien und Südfrankreich Olivenöl; erst der moderne Welthandel hat der Seifenindustrie die tropischen Fette, wie Palm- und Palmkernöl, Kokosfett u. a. m. zugeführt, die besonders wegen ihrer „kalten Verseifbarkeit" bei den Seifensiedern bald beliebt wurden.

Die wissenschaftliche Erforschung der Fette durch die klassischen Arbeiten von Chevreul wurde sogleich Veranlassung zu praktischen Versuchen. Schon 1825 hatten Chevreul und Gay-Lussac einerseits, Cambacère andrerseits Patente genommen zur Herstellung von Kerzen aus den durch Verseifung mittels Natronlauge gewonnenen freien Fettsäuren, deren Vorzüge gegenüber den Talgkerzen unverkennbar waren. Aber lebensfähig wurde dieser Gedanke erst durch Ad. de Milly, welcher 1831 die Natronlauge durch Kalk ersetzte und drei Jahre später die Verseifung unter Druck in geschlossenen Apparaten — „Autoklavenverseifung" — erfand, wodurch es möglich wurde, sie durch Wasser unter Zusatz von nur einigen Prozenten Kalk zu bewirken. Die praktische Durchführung dieses wichtigen Verfahrens gelang aber erst 1855. — Die Autoklavenverseifung liefert einerseits die festen Fettsäuren, Stearin- und Palmitinsäure nebst der flüssigen Ölsäure, andererseits Glycerin. Stearin- und Palmitinsäure bilden das zur Kerzenfabrikation benutzte „Stearin". Die Ölsäure kann in der Seifenindustrie Verwendung finden. Man hat sich vielfach bemüht, sie in zur Kerzenfabrikation geeignete feste Fettsäuren überzuführen, so in die stereoisomere Elaidinsäure, oder in Palmitinsäure, ohne aber damit praktische Erfolge zu erzielen. Erst in jüngster Zeit gelang die Lösung dieses Problems durch katalytische Hydrierung nach dem Prinzip von Sabatier: Erhitzen im Wasserstoffstrome in Gegenwart von fein verteiltem Nickel, wodurch die Ölsäure in Stearinsäure übergeführt wird. So werden jetzt auch neutrale flüssige Fette, wie Fischtrane und Pflanzenöle in feste Fette verwandelt, und diese Industrie der „Fetthärtung" ist schnell zu großer Bedeutung gelangt. — In jüngster Zeit ist es sogar gelungen, Paraffin in höhere Fettsäuren überzuführen. Franz Fischer erhielt daraus durch Oxydation unter Druck Säuren mit ungerader Kohlenstoffzahl: $C_{13}H_{26}O_2$, $C_{15}H_{30}O_2$, $C_{17}H_{34}O_2$, $C_{19}H_{38}O_2$.

Das Glycerin, welches früher in den Unterlaugen der Seifensiedereien verloren ging, wird jetzt regelmäßig als Nebenprodukt der Kerzenfabriken gewonnen. Es diente zunächst zur Darstellung der Glycerinseifen; eine viel größere Wichtigkeit erlangte es aber durch die Einführung in die moderne Sprengtechnik als „Nitroglycerin". Den 1847 von Sobrero entdeckten, richtiger als Glycerinnitrat bezeichneten Körper verwendete

Alfred Nobel 1867 zur Herstellung von Dynamit, und 1875 führte er die, aus 93 pCt. Nitroglycerin und 7 pCt. Kollodiumwolle bestehende, auch unter Wasser verwendbare Sprenggelatine in die Technik ein. Durch beide Erfindungen hat er der Ingenieur-Baukunst unschätzbare Dienste geleistet. — Während des Krieges wurden durch eine besondere Gärung des Zuckers, neben Alkohol und Aldehyd, beträchtliche Mengen von Glycerin gewonnen.

Von anderen Explosivstoffen ist vor allem das rauchlose Pulver zu nennen. Im Jahre 1846 hatte Christian Friedrich Schönbein in Basel die Schießbaumwolle entdeckt, und bald darauf wurde diese auch von Rudolf Böttger in Frankfurt am Main und von Julius Otto in Braunschweig dargestellt. Die Erwartungen, die man an diese Entdeckung knüpfte, haben sich ja zunächst nicht erfüllt. Die Schießbaumwolle brennt zu schnell ab — ihre Brisanz ist, wie man heute sagt, eine zu große — die Läufe der Feuerwaffen wurden zu sehr angegriffen, und mehrere heftige Explosionen hatten schließlich zur Folge, daß man von ihrer Verwendung Abstand nahm. Dies änderte sich erst durch die 1884 begonnenen Arbeiten von Berthelots Schüler Vieille, welcher fand, daß die durch Essigäther, Aceton usw. gelatinierte und nach dem Verdunsten des Gelatinierungsmittels hinterbleibende dichte Schießbaumwolle ein gut regulierbares und sehr leistungsfähiges Geschoßtreibemittel ist. Dies führte zur Herstellung von rauchlosen — richtiger rauchschwachen — Pulvern in allen Kulturländern, wodurch die Feuertechnik von Grund aus umgestaltet wurde. Für gewisse Zwecke verwendet man die von Nobel eingeführten Nitroglycerinpulver, welche durch Gelatinieren der weniger hochnitrierten Kollodiumwolle in Nitroglycerin erhalten werden. — Als Rohstoff für die Erzeugung der rauchlosen Pulver dient jetzt wohl meistens nicht mehr Baumwolle, sondern Zellstoff.

Die Pikrinsäure, deren explosive Eigenschaften schon lange bekannt sind, dient zum Füllen von Granaten. Neuerdings wird sie vielfach durch das von C. Häussermann eingeführte Trinitrotoluol ersetzt, welches den Vorzug hat, die Metalle nicht anzugreifen. — Zur „Initialzündung" wurde früher hauptsächlich Knallquecksilber benutzt; in neuerer Zeit dient dazu, nach einem Vorschlage von Lothar Wöhler, das stickstoffwasserstoffsaure Blei — „Bleiazid".

Für Sprengungen im Kohlenbergbau verwendet man die sogenannten Sicherheitssprengstoffe, welche die schlagenden Wetter und die Kohlenstaub-Luftgemische nicht entzünden. Die meisten von ihnen enthalten Ammonnitrat neben organischen Nitrokörpern u. a. Zusätzen. — Seit einigen Jahren spielt auch der flüssige Sauerstoff in der Sprengtechnik eine Rolle. Mischungen desselben mit Kohlenpulver wurden zuerst beim Bau des Simplontunnels angewendet, das Verfahren aber bald wieder aufgegeben. Erst im Jahre 1913 wurde es wieder aufgenommen und von der deutschen Sprengluftgesellschaft mit Erfolg in die Technik eingeführt.

Während die Schießbaumwolle annähernd die Zusammensetzung eines Cellulosetrinitrates, $(C_6H_7(NO_3)_3O_2)x$ besitzt, kann die Kollodiumwolle ungefähr als Dinitrat, $(C_6H_8(NO_3)_2O_3)x$ formuliert werden. Ihre frühere beschränkte Anwendung erfuhr eine bedeutende Steigerung durch die Erfindung des Celluloids und der Kunstseide. Das Celluloid oder Zellhorn wird erhalten durch Gelatinieren der Kollodiumwolle mit Kampfer, starkes Pressen und weiteres Verarbeiten. — Die Industrie der Kunstseide wurde durch Chardonnet begründet. Nach seinem Verfahren wird eine sirupdicke kolloidale Lösung von Kollodiumwolle in Alkohol-Äther durch feine Öffnungen gepreßt. Die so gewonnenen Fäden treten in Luft oder Wasser aus; sie sind aber wegen ihrer explosiven Eigenschaften nicht unmittelbar verwendbar und müssen durch Behandeln mit Hydrosulfiten „denitriert" werden. — Ein anderes Verfahren beruht auf der Lösung von Baumwolle in ammoniakalischer Kupferlösung. Die tiefblaue zähe Flüssigkeit wird in verdünnte Schwefelsäure „versponnen" und liefert das als Glanzstoff bezeichnete Produkt. — Endlich erhält man nach Cross und Bevan eine künstliche „Viscose-Seide", indem man Zellstoff mit Natronlauge und Schwefelkohlenstoff zu einem Xanthogenat löst, welches versponnen und durch eine Salmiaklösung zerlegt wird. — Die nach den drei Methoden erhaltenen Produkte bestehen aus Hydrocellulosen.

Durch Acetylieren der Cellulose wird ein Hexaacetat erhalten, welches jetzt zur Herstellung der Films verwendet wird und vor dem Celluloid den großen Vorzug besitzt, nicht feuergefährlich zu sein.

Unter den organisch-chemischen Industrien nimmt die Erzeugung künstlicher Farbstoffe, pharmazeutischer Präparate und dergl. durch ihre enge Verknüpfung mit der Entwickelung der organischen Chemie eine ganz besondere Stellung ein. Sie wurde schon als direkter Ausfluß der Benzoltheorie im Anschluß an diese besprochen. In der Gegenwart ist mit dem Aufschwung der anorganisch- und physikalisch-chemischen Forschung auch die anorganisch-chemische Industrie wieder mehr in den Vordergrund getreten. Ein Beispiel dafür ist die gleichfalls schon besprochene Elektrolyse der Alkalichloride. Auch die Gewinnung und Veredelung der Metalle hat aus der Verwendung des elektrischen Stromes, wie sie durch das von Werner Siemens im Jahre 1866 entdeckte elektrodynamische Prinzip ermöglicht wurde, großen Nutzen gezogen.

Seit Ende der 70er Jahre ist die elektrolytische Kupferscheidung im Gange. Sie liefert das fast chemisch reine Elektrolytkupfer, welches wegen seiner ausgezeichneten Leitfähigkeit ein vorzügliches Material zur Herstellung der elektrischen Leitungsdrähte und Kabel abgibt; zugleich ermöglicht das Verfahren die Gewinnung der kleinen Mengen Gold und Silber, welche im Rohkupfer enthalten sind.

Eine andere auf elektrischem Wege betriebene Industrie ist die des Aluminiums. Dieses Metall wurde schon 1828 von Wöhler durch Zerlegung von wasserfreiem Aluminiumchlorid mittels Natrium gewonnen, und 1854 stellte es, unterstützt von Napoleon III., St. Claire Deville nach einem ähnlichen Verfahren in größerem Maßstabe dar; aber eine wirkliche Großindustrie konnte sich auf dieser Grundlage nicht entwickeln. Das wurde erst möglich durch die Schmelzelektrolyse des Aluminiumoxyds in dem 1887 von Héroult konstruierten Ofen. Wegen des kleinen Äquivalentgewichtes und der großen Verwandtschaft des Aluminiums zum Sauerstoff erfordert seine Abscheidung einen sehr bedeutenden Aufwand an elektrischer Energie, weshalb die Darstellung an die Ausnutzung starker Wasserkräfte oder billigen Brennstoffs gebunden ist. — Der größte Teil des Aluminiums wird in der Eisenindustrie verwendet, da ein geringer Zusatz desselben das geschmolzene Eisen von Oxydul befreit und dadurch einen dichten, blasenfreien Guß gewährleistet. — Das bedeutende Reduktionsvermögen des Aluminiums benutzte ferner Hans

Goldschmidt zur Abscheidung besonders schwer reduzierbarer Metalle, wie Chrom, Mangan, Vanadin aus ihren Oxyden, wodurch diese Metalle erst der Technik zugänglich wurden. Auf derselben Eigenschaft des Aluminiums, in Verbindung mit seiner hohen Verbrennungswärme, beruht auch das gleichfalls von H. Goldschmidt eingeführte Thermitverfahren zum Verschweißen eiserner Gegenstände.

Große und tiefgreifende Umwälzungen vollzogen sich auf dem Gebiete der Eisenindustrie. Zwar der Eisen-Hochofen ist im wesentlichen derselbe geblieben wie in den früheren Jahrhunderten; aber sein Betrieb, und vor allem seine Wärme-Ökonomie ist außerordentlich vervollkommnet worden. Die heißen, kohlenoxydreichen Gichtgase ließ man früher ungenutzt entweichen; infolge ihrer hohen Temperatur entzündeten sie sich an der Luft, und ihre riesigen Flammen gewährten des Nachts einen herrlichen Anblick — aber ihr Gehalt an Wärme und an chemischer Energie ging verloren. Durch Einführung der Cowperschen Winderhitzer wird die Wärme zum Erhitzen der Gebläseluft verwertet; das abziehende Kohlenoxyd aber diente zunächst zum Heizen der Dampfkessel, welche die Gebläsemaschinen speisen. Doch blieb immer noch ein beträchtlicher Überschuß dieses Gases, für den eine ausreichende Verwendung nicht vorhanden war. Die Konstruktion großer Gasmotoren von tausend und mehr Pferdestärken ermöglichte es, die chemische Energie dieser enormen Gasmengen in elektrische Energie umzusetzen, welche auf beträchtliche Entfernungen fortgeleitet werden kann und für die verschiedensten Zwecke zur Verfügung steht. — Auch die Stahlbereitung machte gewaltige Fortschritte. Ihre moderne Entwickelung beginnt mit der Erfindung Bessemers im Jahre 1855. In seiner Konverter-Birne wird geschmolzenes Roheisen durch eingeblasene Luft bei so hoher Temperatur entkohlt, daß das gebildete Flußeisen nicht erstarrt. Bei seinem Verfahren ist der Konverter mit einem an Kieselsäure reichen „sauren Futter“ ausgekleidet; wir sahen schon, wie das Thomas-Gilchrist-Verfahren durch Anwendung eines „basischen Futters“ die Verwertung phosphorhaltigen Roheisens ermöglicht und dadurch zugleich der Landwirtschaft ein wertvolles Düngemittel liefert. — Im Siemens-Martin-Ofen wird kohlearmes Flußeisen und kohlereiches Roheisen zu Stahl verschmolzen. Die Wärme-Ökonomie dieses Betriebes

gründet sich auf das Prinzip der Regenerativ-Gasfeuerung von Carl Siemens. — Gußstahl wird in Tiegeln geschmolzen, was umständlich und kostspielig ist. Neuerdings ist an die Stelle des Tiegelgusses schon vielfach der elektrische Ofen getreten, der vorteilhafter arbeitet. Die Elektrostahl-Industrie hat sich während des Weltkrieges, ganz besonders in Amerika, mächtig entwickelt. Auch eine Anzahl von Öfen zur elektrischen Roheisendarstellung ist 1917 in den Vereinigten Staaten und Kanada in Betrieb gesetzt worden. — Für Gegenstände, deren Verwendung besonders harten Stahl erfordert, wie Panzerplatten, Werkzeuge zur Stahlbearbeitung und dergl. werden jetzt Eisenlegierungen hergestellt, welche außer Kohlenstoff, Silicium und Mangan, noch Chrom, Nickel, Wolfram, Molybdän oder Vanadin enthalten.

Von diesen Metallen hat das Nickel schon früher als Bestandteil des Neusilbers eine gewisse Rolle gespielt. Gegenwärtig dient es zum Vernickeln und im kompakten Zustande zur Herstellung der verschiedensten Gegenstände, so auch der deutschen Reichs-Scheidemünzen; seine Anwendung zur katalytischen Fetthärtung wurde schon erwähnt. Zu seiner Gewinnung standen früher hauptsächlich die kobald-, arsen- und antimonhaltigen Mineralien des sächsischen Erzgebirges zur Verfügung; gegenwärtig werden die größten Mengen Nickel aus neukaledonischem Garnierit, $NiMg.SiO_4.H_2O$ und kanadischem Magnetkies dargestellt. — Wolfram hat neuerdings auch als Material zur Herstellung der elektrischen Metallfadenlampen Bedeutung erlangt.

Eine nicht unbedeutende Rolle spielen jetzt die komprimierten, bezw. kondensierten Gase, welche in stählernen, aus gezogenem Rohr hergestellten Flaschen — „Bomben" — in den Handel gebracht werden. Zuerst erschien in dieser Form die Kohlensäure; es folgte Sauerstoff, schweflige Säure, Ammoniak, Chlor und Wasserstoff. Die Kohlensäure wird jetzt zum großen Teil den ziemlich verbreiteten Mofetten entnommen, welche dieses Gas aus Erdspalten hervordringen lassen, z. B. am Rhein. — Der Sauerstoff entstammt der atmosphärischen Luft; zu seiner Isolierung benutzte man früher Baryumsuperoxyd, welches bei mäßiger

Temperatur aus Baryumoxyd und Sauerstoff entsteht, bei höherer aber wieder in seine Komponenten zerfällt. — Im Jahre 1895 begründete C. Linde die Industrie der flüssigen Luft. Seitdem stellt man den Sauerstoff durch partielle Luftverflüssigung dar, wobei der Stickstoff entweicht oder auch gewonnen wird. Der Verwendung des flüssigen Sauerstoffs als Sprengmittel wurde schon gedacht; im gasförmigen Zustande dient er zur autogenen Schweißung mit Wasserstoff oder Acetylen.

Sauerstoff wird neben Wasserstoff auch durch Elektrolyse des Wassers gewonnen; Wasserstoff allein als Nebenprodukt bei der Alkalichlorid-Elektrolyse. — Ein anderes Verfahren der Wasserstoffdarstellung besteht in der Zerlegung von Wasserdampf durch glühendes Eisen; das dabei entstehende Eisenoxyduloxyd wird durch Überleiten von kohlenoxydhaltigem Generatorgas wieder zu metallischem Eisen reduziert.

Ein Gemisch gleicher Raumteile Wasserstoff und Kohlenoxyd ist das für die Wärmetechnik jetzt so wichtige Wassergas. Um daraus den Wasserstoff rein zu erhalten, entfernte man früher das Kohlenoxyd durch Verdichtung mittels flüssiger Luft. Während des Krieges gewann die Erzeugung elementaren Wasserstoffs zur Synthese des Ammoniaks eine erhöhte Bedeutung; hierfür wurde von der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik ein Verfahren ausgebildet, nach welchem ein Gemisch von Wassergas, Generatorgas und Wasserdampf bei höherer Temperatur über einen Katalysator geleitet wird. Kohlenoxyd und Wasserdampf setzen sich dabei zu Kohlendioxyd und freiem Wasserstoff um, deren ersteres durch Absorption in Wasser unter erhöhtem Druck entfernt wird. Einen kleinen Rest von Kohlenoxyd und Kohlendioxyd beseitigt man durch ammoniakalische Kupferlösung. So wird ein Gemisch von Wasserstoff und Stickstoff in annähernd dem für die Ammoniakbildung erforderlichen Verhältnis erhalten. Dies wurde nur möglich durch eine bewunderungswürdige apparative Ausbildung des Verfahrens und die dadurch ermöglichte stetige Kontrolle.

Damit berühren wir die jüngste Phase in der Entwickelung der chemischen Großindustrie: Die Verwertung des atmosphärischen Stickstoffs.

Die Frage nach einer ausreichenden Versorgung der Landwirtschaft mit assimilierbarem Stickstoff hatte schon seit Jahrzehnten die Chemiker und Volkswirte mit Besorgnis erfüllt. Von den vorhandenen Quellen stand wohl der Chilisalpeter für den Augenblick in reichlicher Menge zur Verfügung. Aber im Jahre 1911 betrug die Ausfuhr fast 2½ Millionen Tonnen, und sie stieg von Jahr zu Jahr. Der damals noch vorhandene Vorrat wurde auf 50—120 Millionen Tonnen geschätzt; danach mußte er in 20—50 Jahren erschöpft sein — vorausgesetzt, daß eine weitere Steigerung unterblieb. So drohte dem Chilisalpeter das Schicksal, welches den Guano schon lange vorher ereilt hatte. — Die zweite Quelle, das aus den Steinkohlen zu gewinnende Ammoniak wird sich nicht erschöpfen, so lange Steinkohlen vergast oder verkokt werden; aber seine Produktion kann nicht beliebig gesteigert werden, da Ammoniak Nebenprodukt der Gas- und Kokserzeugung ist und daher von diesen abhängt.

Da erhielten im Jahre 1896 Adolf Frank und Nicodem Caro durch Überleiten von Stickstoff über erhitztes Calciumcarbid das Calciumcyanamid, welches durch Einwirkung der Bodenfeuchtigkeit in Calciumcarbonat und Ammoniak zerfällt. Seit 1903 wird es, gemischt mit dem bei seiner Darstellung abgeschiedenen Kohlenstoff, unter dem Namen Kalkstickstoff als Düngemittel verwendet. Es kann aber Chilisalpeter und Ammonsulfat nicht für alle Zwecke ersetzen. So ist es als Kopfdünger nicht brauchbar, weil Cyanamid auf die Pflanzen schädlich wirkt. — Während des Krieges wurden in Deutschland gewaltige staatliche Carbidwerke angelegt, um aus Kalkstickstoff durch Einwirkung von Wasserdampf Ammoniak zu gewinnen.

Eine andere Quelle für Stickstoffverbindungen wurde die sogenannte Luftverbrennung. Schon im Jahre 1781 hatte Cavendish und 1784 Priestley beobachtet, daß in überschüssiger Luft verbrennender Wasserstoff ein salpetersäurehaltiges Wasser liefert. 1785 fand dann Cavendish die Bildung von Salpeter beim Durchschlagen elektrischer Funken durch über Kalilauge abgesperrte Luft. Aber es vergingen über hundert Jahre, ohne daß hieraus irgend welche praktischen Folgerungen gezogen wurden. Da traten im Jahre 1903 die Norweger Christian Birkeland und Samuel Eyde mit einem Apparat hervor.

in welchem der elektrische Flammenbogen zwischen den Polen eines durch Wechselstrom betätigten starken Elektromagneten zu einer sonnenähnlichen Scheibe von zwei Metern Durchmesser ausgebreitet wurde, und durch den sie einen kräftigen Luftstrom bliesen. Ein solcher Ofen wurde mit etwa 1000 Pferdestärken betrieben und auf 2500—3000° gebracht. In demselben verbrennt der Stickstoff der Luft zu Stickoxyden. — Denselben Zweck erreichte bald darauf Otto Schönherr von der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik, indem er den Flammenbogen bei tangentialer Einführung der Luft zu einer mehrere Meter langen Lichtsäule auszog. — Der Prozeß verläuft bei sehr hoher Temperatur; er ist umkehrbar, und bei niederen Temperaturen würde das gebildete Stickoxyd wieder zerfallen. Deshalb muß für sehr schnelle Abkühlung gesorgt werden. So gelingt es, 1—2 Prozent des Luftstickstoffs zu Stickoxyd zu verbrennen, welches dann weiter in Salpetersäure und salpetersaure Salze, zum kleineren Teile auch in Nitrit übergeführt wird. Die Reaktion ist endotherm und erfordert einen außerordentlichen Aufwand an Energie, welcher nur in Ländern mit sehr großen Wasserkräften wohlfeil genug zur Verfügung steht. — Der Hauptteil der so erzeugten Salpetersäure wird als Calciumnitrat unter dem Namen „Norgesalpeter" der Landwirtschaft als ein dem Chilisalpeter ebenbürtiges Düngemittel geliefert.

Das dritte Verfahren der Stickstoffverwertung beruht auf der katalytischen Vereinigung von Stickstoff und Wasserstoff zu Ammoniak. Bei der geringen Verwandtschaft beider Elemente waren früher alle auf die direkte Synthese des Ammoniaks gerichteten Versuche erfolglos geblieben. Im Jahre 1904 fand dann Fritz Haber, daß bei 1000° aus Stickstoff und Wasserstoff sehr geringe Mengen Ammoniak entstehen. Auch Versuche, die er 1908 unter einem Druck von 30 Atmosphären anstellte, führten zu keinem besseren Ergebnis. Aber er hatte die Kühnheit, mit strömenden Gasen bei noch viel höheren Drucken zu arbeiten, und unter Mitwirkung geeigneter Katalysatoren gelangte er 1910, gemeinsam mit Le Rossignol zum Ziel. Die Reaktion verläuft unter Kontraktion auf das halbe Volumen, daher wird durch starken Druck das Gleichgewicht in günstigem Sinne beeinflußt. So konnten bei 150—200 Atmosphären und bei Temperaturen von etwa 400° gegen 10 Prozent des Stickstoffwasserstoff-Gemisches in Ammoniak übergeführt werden. Man steigert die

Temperatur nicht weiter, da durch höhere Temperatur das Gleichgewicht ungünstig beeinflußt wird; aber tiefer herunter kann man auch nicht gehen, weil dann die Reaktionsgeschwindigkeit zu klein werden würde. — Im Gegensatze zur Stickstoffverbrennung ist die Ammoniakbildung aus den Elementen ein exothermer Prozeß, der infolgedessen einen viel geringeren Aufwand an Energie erfordert und daher nicht an das Vorhandensein starker Wasserkräfte geknüpft ist. — Habers Verfahren ist von der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik unter der genialen Leitung von Karl Bosch technisch durchgearbeitet und in den Großbetrieb übergeführt worden. Dabei waren noch große Schwierigkeiten zu überwinden; sie lagen teils auf apparativem Gebiete, teils in der Auffindung der wirksamsten Katalysatoren, und dann mußten Stickstoff und Wasserstoff im Zustande höchster Reinheit verwendet werden. Wie aus Wassergas, Generatorgas und Wasserdampf das stöchiometrische Gemenge der beiden Gase erhalten wird, ist bereits besprochen.

Die Verwirklichung der technischen Ammoniaksynthese hatte aber noch eine weitere Folge: die Darstellung der Salpetersäure durch Oxydation des Ammoniaks. Schon lange wußte man, daß Ammoniak durch Sauerstoff unter Umständen, besonders in Gegenwart von fein verteiltem Platin oder auch Kupfer, in Salpetersäure oder Untersalpetersäure übergeführt werden kann. Solche Beobachtungen teilte 1810 Will. Henry, 1839 Fr. Kuhlmann, 1857 Chr. Fr. Schönbein mit. In neuerer Zeit hat dann Wilh. Ostwald die Aufmerksamkeit auf die katalytische Oxydation des Ammoniaks gerichtet, und 1903 nahmen die Farbenfabriken Fr. Bayer ein entsprechendes Patent auf die Darstellung von Nitriten. Durch den Weltkrieg wurde die Sache dringend. Dem deutschen Reiche wurde die Zufuhr des Chilisalpeters abgeschnitten und seine Verteidigung geriet in die höchste Gefahr. Da berief die preußische Regierung Vertreter der chemischen Großindustrie nach Berlin und legte ihnen die Frage vor, ob die chemische Industrie Deutschlands in der Lage wäre, die zur Munitionsbereitung erforderliche Salpetersäure auch ohne Chilisalpeter zu erzeugen. Die Antwort lautete: „Wir können es noch nicht, aber wir werden es können.“ Und sie konnten es. In den großen Farbenfabriken und auf rheinischen Zechen entstanden mächtige Anlagen, in denen teils synthetisches, teils aus

Steinkohlen gewonnenes Ammoniak unter dem Einfluß von Katalysatoren zu Salpetersäure oxydiert wird.

Die ungeheuren Stickstoffwerke, die der Krieg aus dem Boden gestampft hat, sie werden nicht wieder verschwinden. Ihre Aufgabe ist es nun, der Landwirtschaft die Hilfsstoffe für ihre friedliche Arbeit zu liefern und so die Wunden heilen zu helfen, die der Krieg geschlagen hat. Die Versorgung der Menschheit mit den für die Landwirtschaft unentbehrlichen Stickstoffverbindungen ist aber nun wohl für alle Zeiten gesichert.

Von besonderer Wichtigkeit für die Entwickelung der chemischen Industrie war es, daß im Jahre 1877 das Deutsche Reich ein Patentgesetz erhielt; sein Einfluß erstreckt sich weit hinaus über die Grenzen seines Geltungsbereiches. Das deutsche Patentgesetz enthält zwei besonders charakteristische Punkte: erstens die Vorprüfung der Erfindung auf ihre Neuheit; zweitens die Ausschließung des Patentschutzes für bestimmte Stoffe als solche — für diese wird nur das zu ihrer Darstellung dienende Verfahren geschützt. Beide Bestimmungen haben sich als außerordentlich segensreich erwiesen. Der Umstand aber, daß alle patentierten Erfindungen in vollem Umfang veröffentlicht werden, hat eine ganz neue technische Literatur hervorgerufen, welche jede Erfindung sogleich zum Gemeingut der technischen Welt werden läßt und zahllose Anregungen und Keime für neue Erfindungen in sich birgt.

Im Anschluß an die Geschichte der chemischen Industrie sei hier eines Mannes gedacht, der der Begründer der chemisch-technologischen Wissenschaft genannt werden kann:

Friedrich Ludwig Knapp, geboren am 22. Februar 1814 zu Michelstadt im Odenwald, als Sohn des damaligen gräflich Erbach'schen Regierungsrates. Er begann seine Studien als Apotheker, ging dann zu Liebig nach Gießen und 1837 nach Paris zu Pelouze. — 1838 kehrte er nach Deutschland zurück und habilitierte sich in Gießen, wo er 1841 zum außerordentlichen Professor für Technologie ernannt wurde. 1847 wurde er daselbst Ordinarius, 1853 ging er nach München, wo er das Ordinariat für technische Chemie und zugleich die Leitung der Nymphenburger Porzellanfabrik übernahm. 1863 wurde ihm die neuerrichtete Professur für technische Chemie am Collegium Carolinum zu Braun-

schweig, der späteren technischen Hochschule übertragen, in welcher Stellung er bis zu seinem Rücktritt 1889 gewirkt hat. Hier ist er am 8. Juni 1904 im 91. Lebensjahre gestorben.

Knapp war eine sehr eigenartige Persönlichkeit. Zaghaft in äußeren Dingen, dabei zum Mißtrauen geneigt, ließ er sich in seinen Überzeugungen von niemand beeinflussen und konnte seine Meinung unter Umständen in schroffer Form zum Ausdruck bringen. Er war ein scharfer Beobachter; technischen Fragen trat er ohne vorgefaßte Meinungen entgegen.

Knapps wissenschaftliche Arbeiten erstrecken sich besonders auf den Gerbeprozeß, die Erhärtung des Zementes, die Bildung des Ultramarins und das Verhalten der Glasflüsse bei hohen Temperaturen. Hinsichtlich der ersten beiden Prozesse vertrat er wohl als erster die Ansicht, daß sie nicht rein chemischer, sondern in der Hauptsache physikalischer Natur seien. Er hat die Gerbung mit Eisensalzen in Vorschlag gebracht und ist dadurch der Vorläufer der heutigen Chromgerbung geworden. — Von besonderer Bedeutung war sein großes Lehrbuch der chemischen Technologie, das 1847—53 in Braunschweig erschienen ist; eine zweite Auflage blieb leider unvollendet.[73])

Fritz Haber wurde am 9. Dezember 1868 zu Breslau geboren. Er studierte in Berlin, Heidelberg und Breslau; 1891 promovierte er in Berlin mit einer Arbeit über einige Derivate des Piperonals und ging nach kurzer kaufmännischer Tätigkeit nach Jena, um unter Knorr wieder organisch-chemisch zu arbeiten. 1894 wurde er Assistent von Bunte an der Techn. Hochschule in Karlsruhe, wo er sich 1896 habilitierte, 1898 außerordentlicher und 1906 ordentlicher Professor wurde. Die Tätigkeit in Karlsruhe war entscheidend für Habers Lebensarbeit: Lösung technischer Probleme auf streng wissenschaftlicher Grundlage. 1898 veröffentlichte er seine Untersuchungen über die stufenweise Reduktion des Nitrobenzols, welche ihn zur Aufstellung des nach ihm benannten „Haberschen Schemas" geführt hat. 1905 folgte die Thermodynamik technischer Gasreaktionen; und auch die Elementarsynthese des Ammo-

[73]) Nachruf: R. Meyer, Ber. der Deutsch. chem. Gesellsch., **37**, 4777.

n i a k s war eine Frucht seiner Karlsruher Zeit. — 1911 übernahm er die Leitung des Kaiser-Wilhelm-Institutes für physikalische Chemie und Elektrochemie in Berlin-Dahlem. Hier konstruierte er seine S c h l a g w e t t e r p f e i f e, durch welche dem Bergmann das Auftreten explosiver Gasmischungen rechtzeitig angezeigt wird; und hier entwickelte er während des Weltkrieges eine organisatorische Tätigkeit, durch welche das seiner Leitung unterstehende Institut für ganz Deutschland ein Mittelpunkt chemischer Kriegsarbeit wurde. Vor allem wurden hier die Mittel des G a s k a m p f e s und des G a s s c h u t z e s ausfindig gemacht und einer fortlaufenden Kontrolle unterworfen. — In Anerkennung seiner Ausarbeitung der k a t a l y t i s c h e n A m m o n i a k - S y n t h e s e wurde ihm 1919 der Nobelpreis erteilt.

Literarische Hilfsmittel.

Die Ergebnisse chemischer Forschung werden zunächst, außer durch die Berichte der Akademien, durch die chemischen Zeitschriften bekannt gemacht. Die älteste ist wohl die 1789 von Lavoisier gemeinsam mit Berthollet, Guyton de Morveau und Fourcroy unter dem Namen Annales de chymie begründete.

In Deutschland gründete 1823 Hänle das Magazin der Pharmazie, welches 1824 von Geiger fortgesetzt und seit 1831 von diesem gemeinsam mit Liebig herausgegeben wurde; seit 1832 erschien es unter dem Titel Annalen der Pharmazie, seit 1840 als Annalen der Chemie und Pharmazie. Nach Geigers Tode im Jahre 1836 wurden die Annalen teils von Liebig allein, teils von ihm in Verbindung mit Wöhler, Kopp u. a. herausgegeben. Nach Liebigs Tode im Jahre 1873 erhielten sie den Titel Justus Liebigs Annalen der Chemie, den sie noch heute führen.

Das Journal für praktische Chemie wurde 1834 von Otto Linné Erdmann gegründet und später viele Jahre von Ernst v. Meyer geleitet. Abweichend von seiner ursprünglichen, im Titel ausgedrückten Bestimmung dient es jetzt vorwiegend zur Veröffentlichung rein wissenschaftlicher Arbeiten.

Am 11. November 1867 wurde in Berlin die Deutsche chemische Gesellschaft gegründet, deren „Berichte“ seit mehr als einem halben Jahrhundert in knapp gehaltenen, aber inhaltreichen Abhandlungen ein lebensvolles Bild von der Entwickelung der chemischen Wissenschaft geben.

In neuerer Zeit entstand dann eine große Anzahl von Zeitschriften spezielleren Charakters. Die Zeitschrift für analytische Chemie wurde 1862 durch C. R. Fresenius begründet, die Zeitschrift für physikalische Chemie 1887 durch Wilh. Ostwald; ihm folgte 1892 Gerhard Krüss

mit der Zeitschrift für anorganische Chemie. Seit 1894 erscheint die Zeitschrift für Elektrochemie, seit 1877 die Zeitschrift für physiologische Chemie, seit 1888 die Zeitschrift für angewandte Chemie, das Organ des Vereins deutscher Chemiker. — Die Chemiker-Zeitung berichtet, wie ihr Name erkennen läßt, vor allem über Vorkommnisse im chemischen Leben.

Selbstverständlich haben auch andere Länder ihre chemischen Zeitschriften: Österreich die Monatshefte für Chemie, Frankreich, außer den schon erwähnten Annales de chimie das Bulletin de la société chimique de France, England das Journal of the chemical society, Amerika das Journal of the american chemical society, Italien die Gazzetta chimica italiana, Holland den Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas, die Schweiz die Helvetica chimica acta, Rußland das Journal der russischen physikalisch-chemischen Gesellschaft.

Dazu kommt noch eine große Anzahl von Zeitschriften speziell technisch-chemischen Inhaltes, und dann sind Veröffentlichungen über Gegenstände der angewandten Chemie auch vielfach in Zeitschriften nicht nur chemischen Charakters zerstreut. Im Jahre 1920 hat das chemische Zentralblatt seine Berichte aus nicht weniger als 282 Zeitschriften geschöpft.

Die außerordentliche Ausdehnung des chemischen Tatsachenmaterials machte es schon lange unmöglich, es auch nur annähernd in allen Einzelheiten aufzunehmen und im Gedächtnis aufzubewahren. Um über jede einzelne Tatsache zuverlässige Auskunft zu erhalten, mußten daher außerordentliche Hilfsmittel geschaffen werden. Dazu dienen die Handbücher der Chemie, welche im Gegensatze zu den Lehrbüchern nicht für das Studium bestimmt sind, sondern zum Aufsuchen der durch die Forschung ermittelten Tatsachen. Eines der ersten, ein in seiner Art klassisches Werk war das Handbuch der Chemie von Leopold Gmelin. Nach dem Tode des Verfassers wurde es von Karl Kraut unter Mitwirkung anderer Chemiker fortgesetzt und erhielt den Titel Gmelin-Krauts Handbuch der Chemie. Von dem anorganischen Teil erscheint gegenwärtig die 7. Auflage, die unter Mitwirkung zahlreicher Fachgenossen von C. Friedheim begonnen wurde und nach

dessen Tode von Fr. Peters fortgesetzt wird — eine kleine Bibliothek, von der bisher 12 Bände abgeschlossen vorliegen. — Anderer Art ist das Handbuch der anorganischen Chemie von R. Abegg und Fr. Auerbach, welches wesentlich auf physikalisch-chemischer Grundlage steht. Bis jetzt sind davon 7 Bände erschienen.

In den Jahren 1880—1882 gab Friedrich Beilstein in St. Petersburg (1838—1906) ein neues Handbuch der organischen Chemie heraus, in welches er alle organischen Verbindungen aufnahm, deren Zusammensetzung durch die Analyse sicher festgestellt war. Der Text war außerordentlich knapp gehalten, so daß das ganze Material in 2 Bänden zur Darstellung gebracht werden konnte. Der ersten Auflage folgte eine zweite dreibändige in den Jahren 1885 bis 1889, und 1892—1899 eine dritte in 4 starken Bänden von bedeutend vergrößertem Format. Nun übernahm die deutsche chemische Gesellschaft die Fortführung des Werkes, zunächst durch Herausgabe von 4 Ergänzungsbänden, welche in den Jahren 1901—1906 erschienen. Gegenwärtig wird von der Deutschen chemischen Gesellschaft die vierte Auflage bearbeitet, welche auf 15 Bände berechnet ist, deren dritter Ende 1920 herauskam. — Der „Beilstein" ist seit Jahrzehnten ein unentbehrliches literarisches Hilfsmittel für den organischen Chemiker. Der Begründer dieses monumentalen Werkes hat sich damit ein Denkmal gesetzt „aere perennius".

Ein anderes Nachschlagewerk für den Organiker ist das Lexikon der Kohlenstoffverbindungen von M. M. Richter, welches zuerst 1884 unter dem Titel Tabellen der Kohlenstoffverbindungen erschien; die zweite Auflage folgte 1899, die dritte 1910—1912. Dieses Lexikon ist kein Handbuch, sondern nur ein Verzeichnis aller organischen Verbindungen, geordnet nach ihren empirischen Formeln, mit dem Zwecke, darüber Aufschluß zu geben, welche Verbindungen von einer bestimmten Zusammensetzung bekannt sind. Es enthält auch kurze Angaben über die physikalischen Eigenschaften der Verbindungen, sowie Hinweise auf die Literatur, insbesondere auf den Beilstein. Das stürmische Anwachsen des organisch-chemischen Stoffes kann nicht besser veranschaulicht werden als durch die folgenden Ziffern: die erste Auflage des Richterschen Werkes zählte 20 294 Kohlenstoffverbindungen auf, die zweite 74 174 und die dritte 144 150. — Im Anschluß an dieses Lexikon gibt die Deutsche chemische Gesellschaft durch R. Stelzner fortlaufende Literaturregister der organischen Chemie heraus. — Im

Auftrage des Vereins deutscher Chemiker und mit Unterstützung der Deutschen chemischen Gesellschaft hat ferner M. K. Hoffmann in den Jahren 1912—1917 ein Lexikon der anorganischen Verbindungen herausgegeben, in welchem etwa 34 000 Verbindungen registriert sind.

Um den Fortschritten der chemischen Forschung regelmäßig zu folgen, diente über ein halbes Jahrhundert der 1849 von Liebig und Kopp begründete Jahresbericht der Chemie. In knapperer Form genügt diesem Bedürfnis das, vier Jahrzehnte von Rudolf Arendt geleitete Chemische Zentralblatt, welches 1897 in den Besitz der Deutschen chemischen Gesellschaft überging. In den bekannten gelben, jede Woche erscheinenden Heften berichtet es kurz, aber vollständig über alle Untersuchungen auf den verschiedenen Gebieten der reinen und angewandten Chemie.

Forschungsinstitute.

Bis in die jüngste Zeit war die chemische Forschung fast ausschließlich auf die Laboratorien der Hochschulen beschränkt. Die Vereinigung von Forschung und Unterricht war zweifellos für beide von hohem Wert. Die Forschung belebt den Unterricht, und dieser wieder gibt der Forschung wertvolle Anregungen. Aber nicht jeder hervorragende Forscher ist ein guter Lehrer, und das Beispiel Liebigs zeigte uns, daß selbst dieser Lehrer ohnegleichen nach Jahrzehnten des Laboratoriums-Unterrichtes satt wurde und sich von ihm befreite, um sich mit voller Kraft seinen, für die Landwirtschaft so wichtigen Problemen widmen zu können. Dazu kommt, daß die Bearbeitung mancher Aufgaben experimentelle Hilfsmittel erfordert, die über den Rahmen eines Hochschul-Laboratoriums hinausgehen. Dies wurde Veranlassung zur Errichtung von „Forschungsinstituten“, in denen ausgezeichneten Vertretern der Wissenschaft Gelegenheit geboten wird, frei von jeder Lehrverpflichtung ganz ihrer Forscherarbeit zu leben. So entstanden kurz vor dem Weltkriege die Kaiser Wilhelm-Institute für Chemie und für physikalische Chemie in Dahlem bei Berlin und darauf das Institut für Kohlenforschung in Mülheim

a. d. Ruhr, denen noch verschiedene andere folgten. Die sehr bedeutenden Geldmittel, welche hierfür erforderlich waren, sind von der deutschen Industrie in großzügigster Weise zur Verfügung gestellt worden. Wenn dieser Geist des Idealismus auch ferner lebendig bleibt, dann kann es nicht fehlen, daß unser deutsches Volk sich aus seiner tiefen Erniedrigung wieder zu physischer und geistiger Gesundheit erheben wird.

Nachtrag.

Während des Druckes dieser Vorlesungen hat Schlubach mitgeteilt, daß es ihm gelungen ist, durch Einwirkung von Kalium auf Chlorammonium in flüssigem Ammoniak bei —70° das freie Ammonium zu erhalten. Es scheint aber nur in der dimeren Form $H_4N . NH_4$ zu existieren und zerfällt bei geringer Temperatur-Erhöhung nach der Gleichung $H_4N . NH_4 = 2NH_3 + H_2$.

Namenregister

Sachregister

A

B.

C.

D.

G.

H.

L.

M.

N.

O.

Q.

R.

S.

T.

U.

V.

W.

X.

Z.